

**Eine neue Triasteran-Synthese
und Studien in der
Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Reihe**

DISSERTATION
zur Erlangung
des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Hans Klusacek
aus Berlin

Bochum 1969

**Eine neue Triasteran-Synthese
und Studien in der
Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Reihe**

DISSERTATION

zur Erlangung

des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum



von

Hans Klusacek

aus Berlin

Bochum 1969



Dissertation eingereicht am: 28.2.1969

Tag der mündlichen Prüfung: 22.3.1969

Referent: Prof.Dr.H.Musso

Korreferent: Prof.Dr.G.Wilke

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso in der Zeit von Februar 1967 bis Februar 1969 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung, wertvolle Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
I. Einleitung	1
II. Zur Bildung von Cyclopropan-Ringen	6
III. Pläne zur Synthese von Triasteran Syntheschema I bis IV	9
IV. Synthesen von Triasteran	19
1. Nach Syntheschema I	
1.1. Synthese von 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-di- oxyäthylenpropionsäurenitril	
1.2. 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxy- äthylenpropan	22
1.3.1. Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclo- hexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropan	25
a) Cu-katalysierte Zersetzung	25
b) photolytische Zersetzung	27
1.3.2. Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	27
1.3.3. Nebenprodukte der Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-di- oxyäthylenpropan	33
1.4. Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]- nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon	38
1.4.1. Triasteran	39
1.4.2. Nebenprodukte der Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)- p-toluolsulfonylhydrazon	41
1.4.3. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3)	43
1.4.4. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3) und Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) unter HUANG-MINLON-Bedingungen	51

	Seite
2. Nach Syntheschema II	53
2.1. Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonan- dion-(2,6)-äthylenketal-mono- p-toluolsulfonsäurehydrazon	53
3. Nach Syntheschema IV	57
3.1. Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	57
3.2. 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	59
3.3. Zersetzung von 4-Diazo-tricyclo- [3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	
V. Zusammenfassung	62
VI. Experimenteller Teil	
1. Vorbemerkungen	65
2.1. 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäuremethyl- ester	66
2.2. 3-(3-Cyclohexenyl)-3-keto-propion- säurenitril	67
2.3. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen- propionsäurenitril	68
2.3.1. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen- propionsäure	69
2.3.2. 3-Cyclohexenylmethylketonäthylen- ketal	69
2.3.3. 3-Cyclohexenylmethylketon	70
2.3.4. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3-Cyclohexenylmethylketon	70
2.3.5. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen- propanol-(1)	71
2.4. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen- propylamin	72
2.5. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen- propylharnstoff	73
2.6. N-Nitroso-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-di- oxyäthylen-propylharnstoff	74

	Seite
2.7. 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan	75
2.8.1. Cu-katalysierte Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan	76
2.8.2 Photolytische Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan	77
2.8.2.1 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propanol-(1)-p-tosylat	78
2.8.2.2 Alkalische Zersetzung von 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propanol-(1)-p-tosylat	78
2.9.1. Hydrolyse des Ketalgemisches	79
2.9.2. Hydrolyse der reinen Ketale	80
2.9.3. Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	80
2.9.3.1 WOLFF-KISHNER-Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	81
2.9.3.2 Hydrierung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	82
2.9.3.3 Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanol-(4)	82
2.9.4. Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)	83
2.9.4.1 Hydrierung von Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)	84
2.9.4.2 WOLFF-KISHNER-Reduktion von Bicyclo[4.3.0]nonanon-(7)	84
2.10. Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon	85
2.11. Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon	86
2.11.1. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3)	87
2.11.2. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3) und Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) unter HUANG-MINLON-Bedingungen	88

	Seite
3.1. Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-äthylen- ketal-mono-p-toluolsulfonylhydrazon	89
3.2. Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion- (2,6)-äthylenketal-mono-p-toluolsulfonyl- hydrazon	89
3.3. Saure Hydrolyse des Ketal-Gemisches	90
3.4. WOLFF-KISHNER-Reduktion des Keton- Gemisches	91
3.5. Hydrierung des Gemisches aus der WOLFF- KISHNER-Reduktion	91
4.1. 3-Cyclohexenyl-1-methanol	92
4.2. 3-Cyclohexenyl-1-methyltosylat	93
4.3. 3-Cyclohexenyl-1-acetonitril	93
4.4. 3-Cyclohexenyl-1-essigsäure	94
4.5. Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	95
4.6. 4-Formyl-tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	95
4.7. 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	96
4.8. Cu-katalysierte Zersetzung von 4-Diazo- tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(3)	97

VII. Literaturverzeichnis	98
---------------------------	----



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. E I N L E I T U N G

Die Asterane (1-3) ¹⁾ sind polycyclische Kohlenwasserstoffe, die sich besonders durch die Gemeinsamkeit von geometrischen Merkmalen auszeichnen.



(1)



(2)

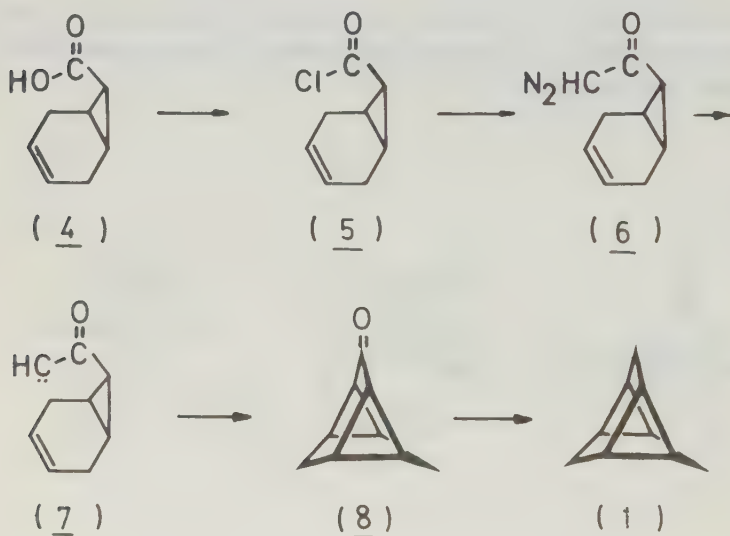


(3)

Die Überbrückung durch Methylengruppen bedingt eine Parallelstellung der 3-, 4-, bzw. 5-Ringe und damit eine hohe Symmetrie der Systeme. Charakteristisch ist weiterhin die Fixierung der Cyclohexan-Ringe in der Wannen-Konformation. Eine chemische Ähnlichkeit und Analogie der Reaktionen dieser Verbindungen sind dagegen nicht zu erwarten.

Aus dieser Reihe sind bisher das Triasteran (1) ²⁾ und zwei Tetramethylderivate des Tetraasterans (2) bekannt ³⁾.

Die Titelsubstanz der vorliegenden Arbeit wurde das erste Mal von U.BIETHAN ²⁾ ausgehend von der endo- Δ^3 -Norcareen-7-carbonsäure (4) dargestellt.



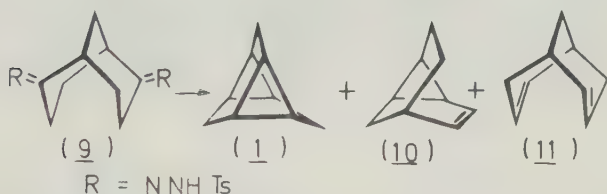
Obgleich diese Synthese Triasteran (1) in etwa 13 %iger Gesamtausbeute lieferte, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, 1 darzustellen, ohne die im oben aufgezeigten Weg notwendigen sterischen Voraussetzungen der Ausgangsverbindung 4 berücksichtigen zu müssen. Die Darstellung von 1 ist hier nämlich allein aus der endo- Δ^3 -Norcareen-7-carbonsäure möglich, die entsprechende exo-Verbindung gestattet keine intramolekulare Addition der zu 7 analogen Carbena-Verbindung.

Um das Triasteran-Gerüst aufzubauen, kann man von Verbindungen ausgehen, die Elemente der endgültigen Konfiguration mehr oder weniger vorgebildet enthalten, wie das auch

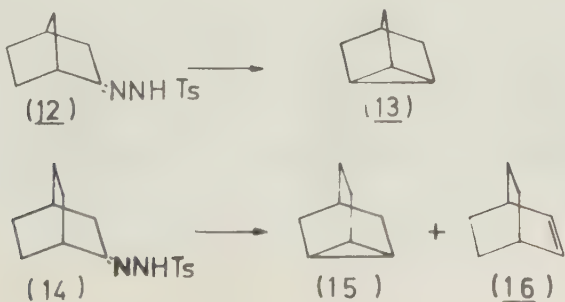
in dem oben aufgezeigten Weg geschehen ist.

Geeignet erscheint auch das Bicyclo[3.3.1]nonan-System, was ebenfalls bereits von U.BIETHAN ²⁾ allerdings mit geringerem Erfolg für die Synthese von 1 verwendet wurde.

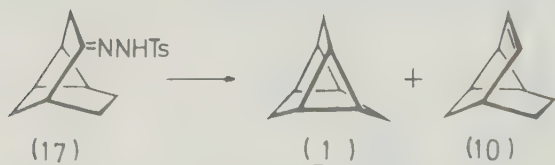
Die Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-p-toluol-sulfonylhydrazon (9) liefert 1 in geringer Menge neben 10 und 11 als Hauptprodukte. Für eine präparative Darstellung von 1 erwies sich diese Methode somit als ungeeignet.



Die Idee der vorliegenden Arbeit war, von geeigneten Derivaten des Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Systems auszugehen. Verschiedene Autoren berichten, daß sowohl Campher- als auch Norcampher-tosylhydrazon bei der alkalisch thermischen Zersetzung quantitativ zu Tricyclen bzw. Nortricyclen umgesetzt werden ^{4) 5)}.



C.A.GROB und J.HOSTYNEK ⁶⁾ haben eine analoge 1.3-Einschiebung des sekundären Carbens bei der Zersetzung von Bicyclo[2.2.2]octanon-(2)-p-toluolsulfonylhydrazon (14) gefunden. Hier entstand ein Gemisch von Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octan (15) und Bicyclo[2.2.2]octen-(2) (16) im Verhältnis 70 : 30.

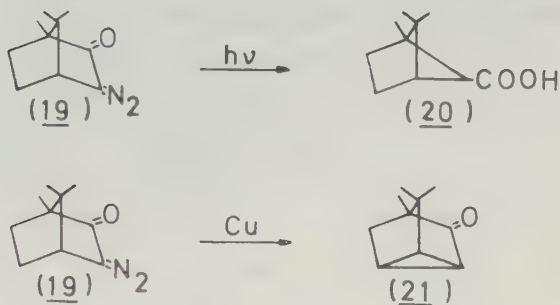


In der gleichen Weise sollte die Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (17) unter 1.3-Einschiebung Triasteran ergeben, wobei das Olefin 10 als Nebenprodukt zu erwarten ist.

Eine andere Möglichkeit, ebenfalls ausgehend vom Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-System, besteht in der Zersetzung von 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (18) zum Triasteranon 8, dessen WOLFF-KISHNER-Reduktion zu 1 bekannt ist ²⁾.



Zwar erfahren derartige Diazoketone, insbesondere bei der photolytischen Zersetzung, WOLFF-Umlagerung ⁷⁾, also eine Ringverengung unter Bildung von Carbonsäuren ^{8) 9) 10)}, dagegen ist bei derselben Ausgangsverbindung bei Cu-katalysierter Pyrolyse eine 1.3-Einschiebung gefunden worden ¹¹⁾.

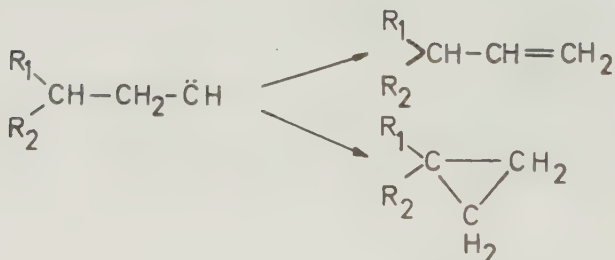


Dieser Befund rechtfertigt den Versuch, das Diazoketon 18 Cu-katalysiert zu zersetzen.

II. ZUR BILDUNG VON CYCLOPROPAN- RINGEN

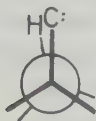
Um Triasteran darzustellen, ist es notwendig, Cyclopropan-Ringe zu schließen. Hierzu scheinen vor allem intramolekulare Reaktionen der Carbene geeignet ¹²⁾.

Langkettige oder auch alicyclische Carbene stabilisieren sich intramolekular, vor allem unter 1.2-Hydrid-Verschiebung und 1.3-Einschiebung in eine C-H-Bindung, d.h. unter Bildung von Olefinen und Cyclopropan-Derivaten.

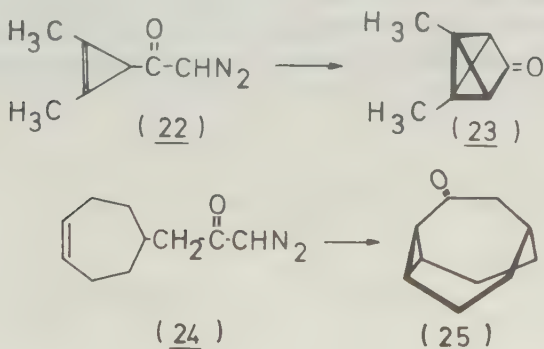


Für eine Begünstigung der 1.3-Einschiebung gegenüber der 1.2-Hydrid-Verschiebung ist eine günstige Konformation der zum Carbena-Kohlenstoffatom γ -ständigen C-H-Bindung notwendig. Offensichtlich liegt im Übergangszustand eine ebene Anordnung des Carbena-Kohlenstoffs und der C-H-Bindung vor, d.h. daß im Übergangszustand der Einschiebung das Carbena-Kohlenstoffatom und das Wasserstoffatom am

γ -ständigen Kohlenstoffatom ekliptisch stehen müssen ¹³⁾.



Eine weitere wichtige Reaktion zur Bildung von Cyclopropan-Ringen ist die Addition von Carbenen an olefinische Doppelbindungen, die auch intramolekular erfolgen kann ^{14) 15) 16)}. G.STORK und J.FICINI ¹⁷⁾ beschreiben als erste eine intramolekulare Addition eines α -Ketocarbens. In der gleichen Weise stellten W.v.E.DOERING und Mitarbeiter ^{18) 19)} eine Reihe von tricyclischen Ketonen dar.



Diese Synthese gelang sowohl für sehr gespannte Systeme, wie das 2,4-Dimethyl-tricyclo[1.1.1.0^{2,4}]pentanon-(5) (23) aus dem 1,2-Dimethyl-cyclopropen-3-diazomethylketon (22) ¹⁹⁾, als auch für größere Systeme, etwa dem Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]decanon-(3) (25) aus dem 4-Cyclohepten-1-methyldiazomethylketon (24) ²⁰⁾.

Nach der Definition von W.v.E.DOERING, S.WINSTEIN und R.B.WOODWARD ²¹⁾ sind Carbene elektrisch neutrale Moleküle, die ein zweibindiges Kohlenstoffatom mit Elektronensextett enthalten. Die beiden nichtbindenden Elektronen können entweder gepaart mit antiparallelem Spin oder ungepaart mit parallelem Spin vorliegen (Singulett- und Triplett-Zustand). Eine derartige Struktur ist außerordentlich reaktiv und stabilisiert sich durch elektrophilen Angriff.

Carbene lassen sich auf verschiedenen Wegen aus stabilen Vorstufen in Gegenwart eines Reaktionspartners oder durch energetische Anregung erzeugen: durch α -Eliminierung aus Halogenverbindungen, durch Photolyse oder thermische Spaltung von Diazoverbindungen, sowie durch alkalische Spaltung von Tosylhydrazonen, wobei eine Diazoverbindung als Zwischenprodukt auftritt ^{22) 23) 24)}.

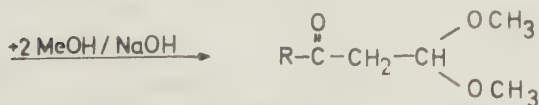
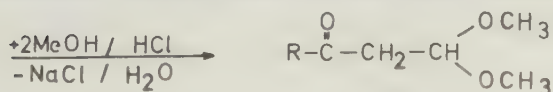
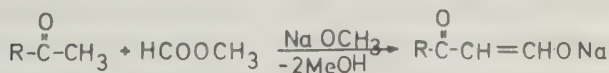
In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die Zersetzungen von Diazoverbindungen und Tosylhydrazonen zur anschließenden Stabilisierung zu Cyclopropan-Verbindungen verwendet.

III. PLÄNE ZUR SYNTHESE VON TRIASTERAN

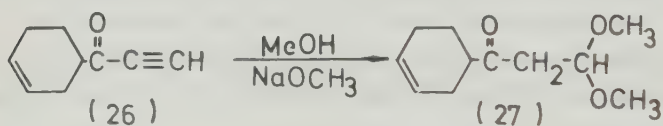
1. Syntheschema I

Die relativ leichte Zugänglichkeit von 3-Cyclohexenyl-3-oxo-propanal-(1)-dimethylacetal (27) gab die erste Idee für die Darstellung von Tricyclo[3.3.1.^{0^{2,8}}]nonanon-(4) (32) und damit der Darstellung von Triasteran 1.

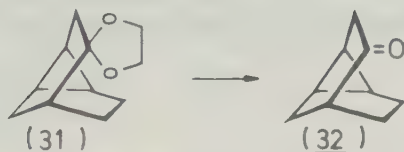
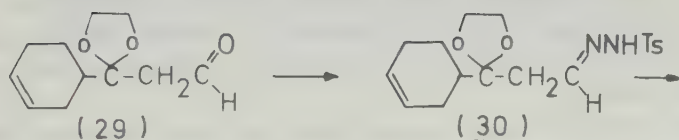
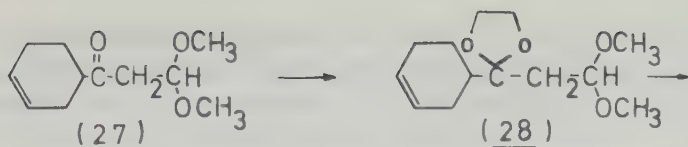
Allgemeine Methoden für die Darstellung von 3-Oxo-propanal-dimethylacetalen sind die Behandlung von Alkylmethylketonen mit Ameisensäuremethylester und Natriummethylat zu den entsprechenden Natriumsalzen der Hydroxymethylenketone mit anschließender Einwirkung von Methanol und Salzsäure ²⁵⁻²⁸⁾, sowie die Umsetzung von Alkyl-chlor-vinylketonen, die sich leicht aus den entsprechenden Alkyl-carbonsäurechloriden und Acetylen darstellen lassen, mit Natriummethylat in Methanol bei -15 bis -10°C ^{29) 30)}.



Eine Methode, die der zuletzt erwähnten stark ähnelt, beschreiben KUGATOVA-SHEMYAKINA und VIDUGIRIENE³¹⁾ für die Darstellung von 3-Cyclohexenyl-3-oxo-propanal-(1)-dimethylacetal (27) aus dem 3-Cyclohexenyläthinylnketon (26) und Methanol unter katalytischer Einwirkung von Natriummethylat.

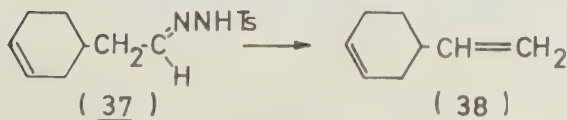
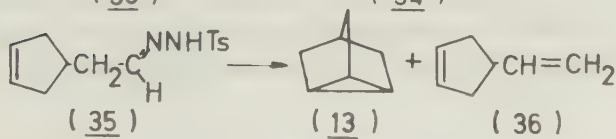
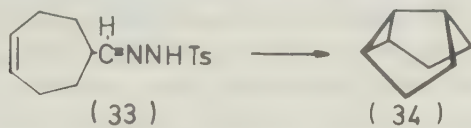


Da für die folgenden Syntheseschritte, insbesondere für die Darstellung des Tosylhydrazons, die Keto-Gruppe sich störend bemerkbar macht, erscheint es sinnvoll, diese sofort durch Ketalisierung zu schützen. Gelingt es, die Keto-Gruppe in ein Äthylenketal zu überführen, ohne eine Um-acetalisierung vorzunehmen, sollte der Aldehyd 29 wegen der größeren Stabilität der Äthylenketale durch partielle Hydrolyse von 28 zugänglich sein. Durch Umsetzung des geschützten Propanals 29 zum entsprechenden Tosylhydrazon 30 ist eine Verbindung in die Hand gegeben, die bei der alkalisch thermischen Zersetzung über eine intramolekulare Carben-Addition das tricyclische Ketal 31 liefern sollte. Durch vorsichtige Hydrolyse ist das tricyclische Keton 32 aus 31 zugänglich.



Nur wenige Autoren beschreiben analoge Zersetzungen von Tosylhydrazonen, bei denen eine intramolekulare Addition an eine Doppelbindung erwartet wurde ³²⁻³⁴).

Befand sich α -ständig zur Tosylhydrazyl-Gruppe mindestens ein Wasserstoffatom, so erfolgte vor allem eine Stabilisierung durch 1.2-Hydrid-Verschiebung zum Olefin. Auch stickstoffhaltige Produkte und Umlagerungsprodukte wurden gefunden. Eine intramolekulare Addition fand aber, wenn überhaupt, nur im geringen Maße statt.



So erhielt M.SCHWARZ ³⁴⁾ bei der alkalisch thermischen Zersetzung der Tosylhydrazone von 4-Cycloheptenyl-1-aldehyd (33) und 3-Cyclopentenyl-1-acetaldehyd (35) die intramolekularen Additionsprodukte 34 und 13 nur zu 2 % bzw. 3 %. Die entsprechenden Olefine waren die Hauptprodukte, bei der Zersetzung von 3-Cyclohexenyl-1-acetaldehyd-p-tosylhydrazon (37) war 4-Vinylcyclohexen (38) sogar nur einziges Produkt.

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde der oben dargestellte Plan nicht weiter verfolgt und nach anderen Möglichkeiten gesucht, das tricyclische Keton 32 darzustellen.

2. Syntheschema II

Aussichtsreicher erschien die Cu- bzw. Cu-Salz-katalysierte Zersetzung des 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropans (46). Die Schützung der Keto-Gruppe durch ein Äthylenketal wurde geplant, um eine 1.2-Hydrid-Verschiebung, die auch hier Hauptreaktion sein sollte, durch die 3-ständige Keto-Gruppe und damit der Bildung eines Vinylketons nicht noch zu unterstützen.

Obwohl über die Bindungsverhältnisse von Carbenen und Cupfersalz-Katalysatoren keine einhellige Meinung herrscht ³⁵⁻³⁶⁾, wird angenommen, daß ein Komplex vorliegt, der die Carben-Verbindung stabilisiert. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß neben einer 1.2-Hydrid-Verschiebung eine intramolekulare Addition stattfindet. Möglicherweise hat der Katalysator sogar einen aktivierenden Einfluß bei der Bildung des Übergangszustandes der intramolekularen Addition.

Die weitere Umsetzung zu Triasteran 1 folgt dem bereits vorher (Seite 4) diskutiertem Schema.

3. Syntheschema III

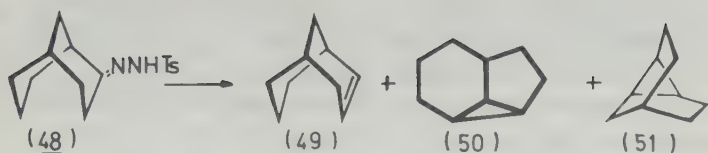
Die Annahme, daß das Bicyclo[3.3.1]nonan-System in einer Doppel-Sessel-Konformation vorliegt, stimmt mit der Modellbetrachtung überein und wird durch RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen gestützt ³⁷⁾.

Diese Konformation macht ein günstiges Verhältnis von 1.3-Einschiebung zu Cyclopropylverbindungen zur 1.2-Wasserstoff-Verschiebung unwahrscheinlich, da nach G.WÄCHTERSCHÄUSER ¹³⁾ die bevorzugte Bildung von Cyclopropanverbindungen nur geschieht, wenn die zum Carben-Kohlenstoffatom γ -ständige C-H-Bindung ekliptisch steht.

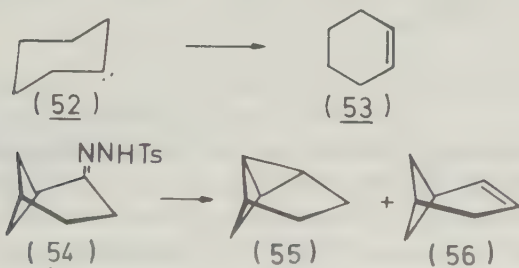
Die tatsächlich vorhandene schief gestaffelte Konformation läßt ein starkes Überwiegen der Olefin-Bildung erwarten.

Tatsächlich fand ich bei der alkalisch thermischen Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-p-toluol-sulfonylhydrazon (48) im System Natriumglykolat/Äthylenglykol das Verhältnis von Olefin- zu Cyclopropyl-Produkten zu etwa 4 : 1 ³⁸⁾. Die analytisch-gaschromatographische Auswertung dieser Zersetzung zeigt die Anwesenheit von

81 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)	(<u>49</u>)
11,5 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonan	(<u>50</u>)
7,5 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonan	(<u>51</u>)



Neben der erwarteten Einschlebung zu 49 und 51 ist die Bildung des Produktes 50 ungewöhnlich. L.FRIEDMAN und H.SHECHTER ²³⁾ untersuchten die Konkurrenz von Cyclopropan- und Olefin-Bildung am Carbenacyclohexan (52) und fanden ausschließliche Bildung von Cyclohexen (53).

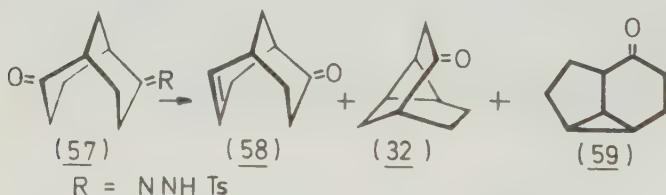


Eine vergleichbare Reaktion beschreibt nur R.SIEGFRIED ³⁹⁾, der bei der Zersetzung vom Norpinanon-(2)-p-toluolsulfonylhydrazon (54) neben der Bildung von Norpinen-(2) (56) (94 %) auch eine Einschlebung zu Tricyclo[2.2.1.0^{2,7}]-heptan (55) (6 %) beobachtete.

Die früher bereits erwähnte Einschlebung bei der Zersetzung von Bicyclo[2.2.1]heptanon-(2)-tosylhydrazon(12) zu Nortricyclen (13) (Seite 3) ist nicht analog, da die steri-

sche Fixierung dieses Systems eine Wannen-Konformation des Cyclohexan-Ringes und damit eine ekliptische Konformation des Übergangszustandes bedingt.

In der gleichen Weise, wie die Zersetzung von 48, sollte die Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-mono-p-toluolsulfonylhydrazon (57), dem Monotosylhydrazon des MEERWEIN-Ketons ⁴⁰⁾, erfolgen:



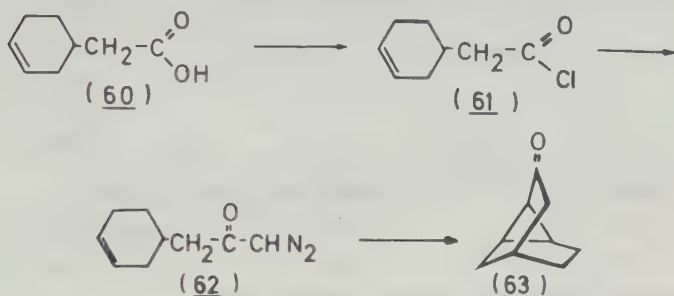
Da allerdings von der Carbonylgruppe in 6-Stellung kaum eine aktivierende Wirkung in Bezug auf die Einschiebung in 8-Stellung zu erwarten ist, darüber hinaus derartige Zersetzungen mit nur etwa 50 %igen Ausbeuten gelingen, ist diese Methode kaum zur präparativen Darstellung von 32 geeignet, sondern nur aus mechanistischen Gründen interessant.

Immerhin könnte so das Keton 32 auf einem von Syntheschema II unabhängigen Weg erhalten werden.

4. Syntheschema IV

Analog der Arbeitsweise von W.v.E.DOERING ¹⁸⁾ war das Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-System in Form des Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (63) leicht zugänglich ³⁸⁾. Aus-

gehend von der 3-Cyclohexenyl-1-essigsäure (60) gelang die Synthese von 63 über die Stufen Säurechlorid 61 und Diazoketon 62 in 52 %iger Ausbeute.



Um aus diesem tricyclischen Keton das Diazoketon 18 darzustellen, sind mehrere Methoden anwendbar.

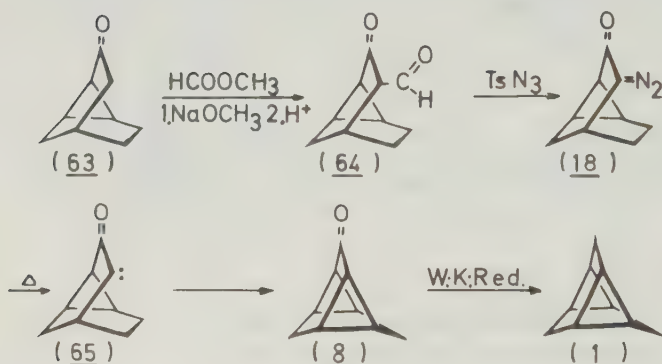
Die allgemeine Methode zur Darstellung von alicyclischen Diazoketonen ist die Diazotierung von Aminoketonen.

M.O.FORSTER ⁴¹⁾ beschreibt die Darstellung von Diazocampher durch Umsetzung von Isonitrosocampher mit Chloramin.

Da die Oximinoketone leicht durch Umsetzung von Salpetersäureester in Gegenwart von Natriumäthylat mit Ketonen, die α -ständig eine Methylengruppe enthalten, darstellbar sind, stellt diese Methode eine elegante Darstellungsweise für Diazoketone dar und wurde in neuerer Zeit auch wieder verwendet ⁴²⁾.

Eine neue Darstellung von Diazoalkanen beschreiben M.REGITZ und Mitarbeiter ^{43) 44)} mit besonderem Hinblick auf cyclische Ketone. 2-Oxo-1-formyl-cycloalkane werden durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung umgewandelt.

Diese Methode scheint mir besonders geeignet, das Keton 63 über die Formylverbindung 64 in das 4-Diazo-tricyclo-[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (18) umzuformen.



Die Cu-katalysierte Zersetzung in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln sollte eine Stabilisierung der Carbenverbindung 65 unter 1.3-Einschiebung zu Triasteranon (Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonanon-(3) (8) ergeben.

8 ist, wie bereits beschrieben, in Triasteran zu überführen ²⁾.

IV. SYNTHESEN VON TRIASTERAN

1. Nach Syntheschema II

1.1. Synthese von 3-(3-Cyclohexenyl)-3,3-dioxyäthylen-propionsäurenitril (42)

Aus 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäure (39) ist der entsprechende Methylester durch Veresterung mit Methanol leicht zugänglich (89 % Ausbeute).

3-Cyclohexenyl-1-carbonsäuremethylester (40) läßt sich auch direkt durch DIELS-ALDER-Addition von Butadien und Acrylsäuremethylester im Autoclaven bei 180° in 76 %iger Ausbeute darstellen. Nach der allgemeinen Methode von C.R.HAUSER und C.J.EBY⁴⁵⁾ erfolgt bei der Umsetzung von 40 mit Acetonitril in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid Kondensation zum entsprechend alkylierten β -Ketonitril. 3-(3-Cyclohexenyl)-3-keto-propionsäurenitril (41) wird hierbei in 86 %iger Ausbeute als farbloses Öl vom Siedepunkt 98-99° (0,05 Torr) gewonnen.

Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden für die C-C=N-Gruppierung bei 2251 cm⁻¹ und für die C=O-Gruppe bei 1715 cm⁻¹.

Versuche, dieselbe Verbindung in Äthanol mit Natriumäthylat oder in absolutem Äther mit Natriumamid als Kondensationsmittel herzustellen, waren erfolglos.

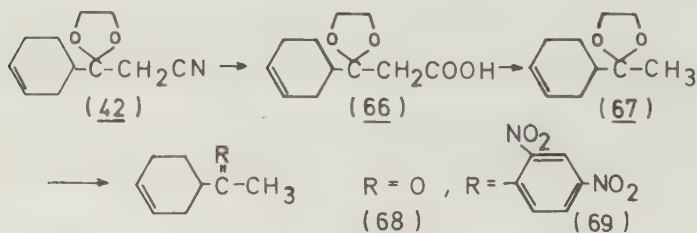
Die Ketalisierung des β -Ketonitrils 41 zeigte unvermutet einige Schwierigkeiten. Bei der üblichen Methode zur Darstellung von Äthylenketalen, die extraktive Ketalisierung mit Äthylenglykol und p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider, setzte keine Reaktion ein, das Ausgangs-

produkt wurde vollständig zurückgewonnen. Bei der Verwendung von Toluol als wasseraustragendes Lösungsmittel wurde Äthylenglykol zu schnell ebenfalls ausgetragen und damit der Reaktion entzogen. Erst die Anwendung eines selektiv wasserentziehendes Mittel zeigte den gewünschten Effekt. Hierzu wurde Molekularsieb A5 (Fa. E. Merck A.G.) im Heißextraktor eingebracht und die Mischung mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt.

3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropionsäurenitril (42) konnte so in 94 %iger Ausbeute als farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 110-111° (0,05 Torr) dargestellt werden. Das IR-Spektrum von 42 zeigt keine C=O-Valenzschwingung und intensive Banden bei 1147 und 1027 cm⁻¹ der C-O-C-Gruppierung.

3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropionsäurenitril (42) konnte alkalisch verseift werden, wobei nach schneller saurer Aufarbeitung die Carbonsäure 66 erhalten wurde.

Der Versuch, die Carbonsäure 66 durch Destillation zu reinigen, mißglückte, da bereits unter 100° (0,05 Torr) Decarboxylierung einsetzte.



Statt der gewünschten Säure wurde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $39-41^{\circ}$ (0,05 Torr) erhalten, deren IR-Spektrum weiterhin die breiten Banden für die Äther-Struktur der Äthylenketale bei 1217 , 1144 und 1045 cm^{-1} zeigte. Das bedeutet, daß trotz der geschützten Keto-Gruppe bei relativ niedriger Temperatur Decarboxylierung einsetzte, was man sonst nur bei freien β -Ketosäuren findet.

Die saure Spaltung des Ketals erbrachte eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 194° siedete, deren IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1708 cm^{-1} für die C=O-Gruppe zeigte und die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Hydrazone 69 vom Schmelzpunkt 144° (Literaturschmelzpunkt $^{70)} 141-142^{\circ}$) ergab.



Reduziert man die rohe Säure 66 ohne weitere Reinigung mit Lithiumaluminiumhydrid, so erhält man den Alkohol 70 als farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt $91-92^{\circ}$ (0,01 Torr). Das IR-Spektrum zeigt eine breite Bande für die OH-Gruppe um 3415 cm^{-1} und die breiten Banden der

C-O-C-Gruppierung bei 1223, 1143 und 1035 cm^{-1} . Eine Bande für eine Carbonyl-Gruppe tritt nicht auf. Das NMR-Spektrum weist bei 4,38 τ ein breites Multiplett, bei 6,07 τ ein scharfes, wenig aufgespaltenes Multiplett, ein Triplett um 6,42 τ und ein breites Singlett bei 7,06 τ . Darüberhinaus findet sich eine breite Signalgruppe von 7,75-8,50 τ mit den Intensitätsmaxima bei 8,07, 8,17 und 8,28 τ . Das Intensitätsverhältnis von 2 : 4 : 2 : 1 : 9 zeigt Übereinstimmung mit der Erwartung für das 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propanol-(1) (70).

1.2. 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-
propan (46)

Nach der von L.H.AMUNDSEN und L.S.NELSON ⁴⁶⁾ beschriebenen Methode für die Überführung von Nitrilen zu Aminen mit Lithiumaluminiumhydrid sollte auch eine Reduktion des Nitrils 42 zu dem 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylamin (43) möglich sein. Das ist die Voraussetzung dafür, aus dem Amin den entsprechenden Harnstoff und über den Nitrosoharnstoff die gewünschte Diazoverbindung zu gewinnen. Reduziert man das Nitril 42 in der oben angegebenen Weise, wird das Amin 43 in maximal 54 %iger Ausbeute gewonnen. Bei der destillativen Aufarbeitung bilden ein niedrig siedender Vorlauf (20 %) und ein nicht destillierbarer Rückstand (22 %) einen großen Anteil. Das 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylamin (43) ist

eine klare, ölige Flüssigkeit, die sich am Licht bald gelb färbt, charakteristisch nach Aminen riecht und bei $98-100^{\circ}$ (0,01 Torr) siedet.

Um aus Aminen Harnstoffe darzustellen, wird allgemein das Hydrochlorid des Amins eingesetzt. Das Hydrochlorid des Amins 43 zu fällen, ist allerdings nicht möglich, da unter den Bedingungen der sauren Fällung das Ketal zerstört werden würde. Es wurden also Bedingungen gesucht, unter denen die Reaktionsmischung nur möglichst kurz sauer ist und der Harnstoff möglichst schnell gebildet wird.

R.DUSCHINSKI und L.A.DOLAN ⁴⁷⁾ beschreiben eine allgemeine Arbeitsweise, bei der das Amin auf 0° abgekühlt wurde und 5-N-Salzsäure, die auf -40° (kurz oberhalb des Gefrierpunktes) abgekühlt, sofort gefolgt von einer Kaliumcyanatlösung, hinzugegeben wurde. Diese Methode schien optimal geeignet, das gewünschte Produkt ohne Spaltung der Ketal-Gruppe zu gewinnen.

3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylharnstoff (44) wurde auf diese Weise in 86 %iger Ausbeute gewonnen. Er ist eine farblose, kristalline Substanz, die bei $95-97^{\circ}$ schmilzt.

Die Analyse und das IR-Spektrum geben die Gewißheit für das Vorliegen der gesuchten Verbindung.

Das IR-Spektrum zeigt die C=O-Bande der Harnstoffe bei 1649 cm^{-1} , nicht aber im für Ketone charakteristischen Bereich bei $1705-1725\text{ cm}^{-1}$. Darüberhinaus finden sich auch hier die charakteristischen Banden der C-O-C-Gruppierung bei 1223 , 1142 und 1060 cm^{-1} .

Zur Nitrosierung des Harnstoffs 44 sind die üblichen Nitrosierungsmethoden in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit nicht geeignet, da auch hier die Ketal-Gruppe abgespalten werden würde. Erfolgreich ist hier die Methode, das

Distickstofftetroxid in ätherischer Lösung direkt einzusetzen. Zur Bindung der freiwerdenden Salpetersäure wird der Reaktion geglühtes Natriumacetat zugesetzt. Aus der ätherischen Reaktionslösung wird der N-Nitroso-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylharnstoff (45) (der hier im Gegensatz zum Harnstoff 44 gut löslich ist) in Form leicht gelblicher Kristalle in 82 %iger Ausbeute erhalten. Die Substanz schmilzt bei 117° .

Das IR-Spektrum ist ausgesprochen bandenreich. Die Verschiebung der Carbonylbande nach 1734 cm^{-1} steht in Übereinstimmung mit der Verschiebung bei N-Nitroso-substituierten Säureamiden. Die Nitroso-Gruppierung ist der starken Bande bei 1483 cm^{-1} zuzuordnen. Die Lage der C-O-C-Gruppierung des Äthylenketals ist hier nicht eindeutig zu bestimmen. Der aus dem Amin 43 über den Harnstoff 44 dargestellte Nitroso-harnstoff 45 ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Diazo-Verbindung 46. Durch alkalische Zersetzung in einem zweiphasigen System - Natronlauge und n-Hexan-, in dem 45 nicht löslich ist, ist die Gewähr gegeben, daß die freigesetzte Diazo-Verbindung in der organischen Phase kaum verunreinigt vorliegt. n-Hexan wurde als organische Phase auch deshalb gewählt, weil die anschließende thermische und photolytische Zersetzung in einem unpolaren, aprotischen Lösungsmittel erfolgen muß, um eine Carben-Zwischenstufe zu gewährleisten, eine Isolierung der Diazo-Verbindung wegen ihrer Instabilität aber nicht vorgenommen werden soll.

Die n-Hexan-Lösung des 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropans (46) ist intensiv gelb gefärbt und riecht unangenehm scharf und stechend. Am Licht tritt bereits Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Eine lösungsmittelfreie Probe zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Bande der Diazo-Verbindungen bei 2058 cm^{-1} und weiterhin die Banden der C-O-C-Gruppierung bei 1218 , 1144 und 1038 cm^{-1} .

1.3.1. Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-
3.3-dioxyäthylen-propan (46)

a) Thermische, Cu-katalysierte Zersetzung

In siedender, verdünnter n-Hexanlösung zersetzt sich die Diazoverbindung 46 schnell unter Stickstoffentwicklung. Die Aufarbeitung liefert ein gelbes, öliges Produkt in 87 %iger Ausbeute. Das Gemisch hat einen angenehm fruchtartigen Geruch und zeigt im IR-Spektrum keine Bande für die Diazo-Gruppierung.

Das analytische Gaschromatogramm des Gemisches zeigt die Anwesenheit von drei Produkten:

39 %	3-Cyclohexenylvinylketonäthylenketal	(<u>75</u>)
36 %	Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)-äthylenketal	(<u>81</u>)
25 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)-äthylenketal	(<u>31</u>)

Beim Versuch, die Substanzen durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen, wurden bei 0,05 Torr zwischen 55° und 150° verschiedene Fraktionen erhalten, die aber weiterhin alle drei Produkte enthielten. 31 reicherte sich mit steigendem Siedepunkt an. Die Gesamtausbeute an flüchtigen Produkten (bezogen auf die Rohproduktmenge) betrug 41 %. Offensichtlich trat bei der Destillation Zersetzung ein.

Ein besseres Ergebnis lieferte die langsame Destillation im Hochvakuum. Bei 80-100° Ofentemperatur wurden 59 % der eingesetzten Rohproduktmenge als farbloses Öl isoliert. Das analytische Gaschromatogramm zeigte die gleiche Zusammensetzung an flüchtigen Produkten wie das rohe Ketalgemisch.

Auch der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung war aufgrund der ähnlichen Retentionszeiten der Produkte 31, 75 und 81 erfolglos. So konnten lediglich kleine Mengen zur Identifizierung durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden.

Eine Zuordnung ließ sich durch die NMR-Spektren treffen. Alle drei Produkte zeigten scharfe Signale der Protonen der Äthylenketal-Gruppierung um 6 τ .

31 zeigte eine isolierte Signalgruppe bei 9,10 τ , dem für Cyclopropylprotonen charakteristischen Bereich, was auf die angenommene tricyclische Struktur schließen läßt.

Das NMR-Spektrum von 75 wies ein Intensitätsverhältnis der Signalgruppen bei 4,07-5,05 τ , 6,26 τ und 7,70-9,10 τ von 5 : 4 : 7 auf und entsprach damit der Erwartung für das 3-Cyclohexenylvinylketonäthylenketal (75).

Das NMR-Spektrum von 81 zeigt das Signal der Äthylenketal-Gruppe bei 6,16 τ . Die Integration der Signalgruppe bei 4,27 und 4,32 τ zeigt die Anwesenheit von zwei olefinischen Protonen, was auf ein Einschleibungsprodukt schließen läßt, denn nur ein solches kann diese Anzahl olefinischer Protonen aufweisen. Nach der Hydrolyse von 81 zeigt das NMR-Spektrum von 82 das Verschwinden der Äthylenketal-Gruppe, weiterhin aber die Signalgruppen bei 4,02-4,66 τ und 7,33-8,67 τ . Eine weitere Signalgruppe bei 6,92-7,33 τ ist dem tertiären Proton in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe zuzuordnen, was sich aus dem Intensitätsverhältnis aller Signale von 2 : 1 : 9 ablesen läßt.

Eine Bestätigung der angenommenen Struktur konnte aber erst mit einer Reihe von Abbau-Reaktionen (vgl. unter 1.3.3.), die 81 auf bekannte und vorliegende Vergleichsmaterialien zurückführte, getroffen werden.

Eine Diskussion dieser ungewöhnlichen Einschleibungsreaktion erfolgt weiter unten (Seite 35).

b) Photolytische Zersetzung

Die trockene n-Hexan-Lösung von 46 wurde 2 Stunden mit einer Quarzlampe PQ 81 (Original Hanau) bei 20° bestrahlt. Danach war die Lösung entfärbt und das Produkt zeigte nach der Aufarbeitung im IR-Spektrum keine Bande für eine Diazo-Gruppierung. Das analytische Gaschromatogramm zeigte als einziges Produkt 3-Cyclohexenylvinylketonäthylenketal (75)

Die Redestillation im Vakuum erbrachte eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit von angenehmen Geruch mit dem Siedepunkt 57-59° (0,05 Torr) in 89 %iger Ausbeute (bezogen auf 45). Die Konstitution von 75 konnte eindeutig durch die Elementaranalyse, das IR-Spektrum und NMR-Spektrum gesichert werden.

1.3.2. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4) (32)

Da die Isolierung der drei Substanzen aus der Cu-katalysierten Zersetzung Schwierigkeiten bereitete, wurde auf eine präparative Trennung der Ketale 31, 75 und 81 verzichtet. Das Ketalgemisch wurde einer sauren Hydrolyse unterworfen, anschließend zur Abtrennung von nicht-ketonartigen Bestandteilen mit Wasserdampf destilliert. Zugleich wurden die drei gaschromatographisch isolierten Ketale 31, 75 und 81 gesondert sauer hydrolisiert, wodurch eine gaschromatographische Zuordnung der Ketone zum jeweiligen Ketal möglich war.

Nach der Aufarbeitung des Wasserdampf-Destillates zeigte

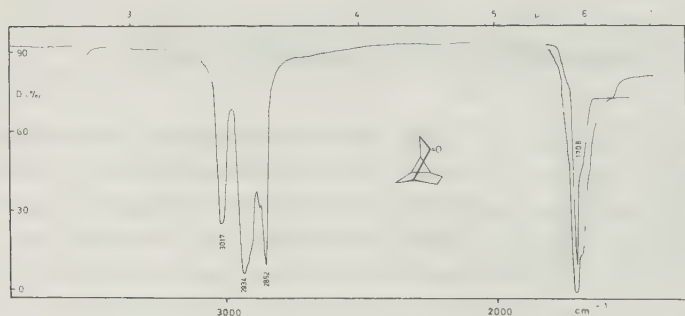
die gaschromatographische Analyse die Anwesenheit von

9,5 %	3-Cyclohexenylvinylketon	(<u>76</u>)
13,5 %	Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)	(<u>82</u>)
77,0 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	(<u>32</u>)

Die gaschromatographische Analyse eines weiteren Ansatzes zeigte das Produktverhältnis von 28 : 29 : 43. In jedem Fall war das Keton 32 stark angereichert worden.

Aus einem Teil des Gemisches wurden die Ketone 32, 76 und 82 gaschromatographisch isoliert.

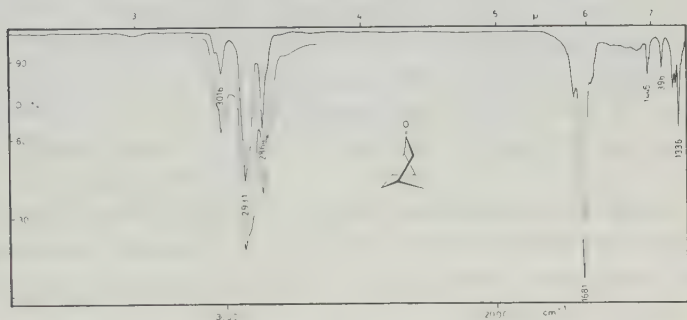
Die Konstitution des Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4) (32) ergibt sich eindeutig aus dem IR-Spektrum und NMR-Spektrum, der Elementaranalyse (C₉H₁₂O) und dem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht (136), sowie aus einigen Reaktionen und den Charakteristika von Derivaten.



IR-Spektrum von 32 in CCl₄

Die Bande bei 3017 cm⁻¹ ist den Valenzschwingungen der Cyclopropyl-Wasserstoffe zuzuordnen, da im IR-Spektrum von 32 in KBr keine Bande im Bereich der Doppelbindungs-

frequenzen (1650 cm^{-1}) erscheint, ist diese für Cyclopropyl-Wasserstoffe charakteristisch ⁴⁸⁾.

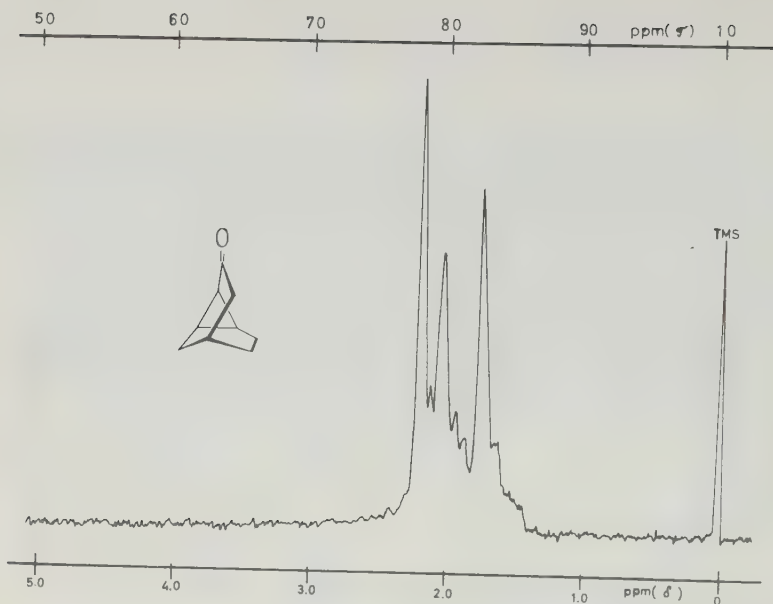


IR-Spektrum von 63 in CCl_4

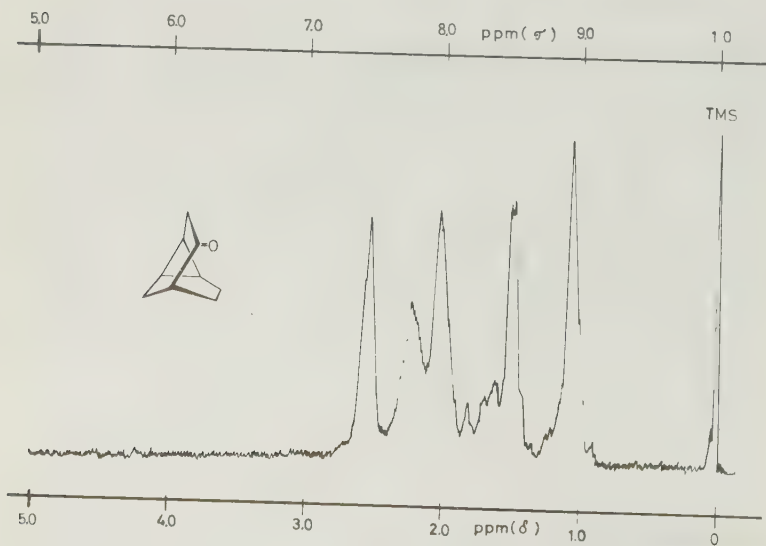
Beim Vergleich des IR-Spektrums von 32 mit dem des Ketons 63 fällt besonders die unterschiedliche Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen auf. Bei 63 steht die Carbonylgruppe in α -Stellung zum Cyclopropanring, die sterische Fixierung im Molekül bedingt eine Parallelstellung der p-Orbital-Ebene der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe und der Cyclopropan-Ebene. Diese Fixierung erlaubt eine maximale Überlappung der Orbitale. Der dadurch bedingte Konjugationseffekt zeigt sich deutlich in einer bathochromen Verschiebung der Carbonylabsorption bei 1683 cm^{-1} , während bei 32 die Carbonylschwingung bei 1708 cm^{-1} genau der Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Banden von Sechsringketonen entspricht ⁴⁹⁾.

In einer Zusammenstellung wurde der Zusammenhang an weiteren Beispielen gezeigt ²⁾.

Aus dem gleichen Grund, der Konjugation von Carbonylgruppe und Cyclopropylring, sind im NMR-Spektrum von 63 die Signale für die Cyclopropyl-Protonen nach niedrigerem Feld verschoben ($8,21\tau$).



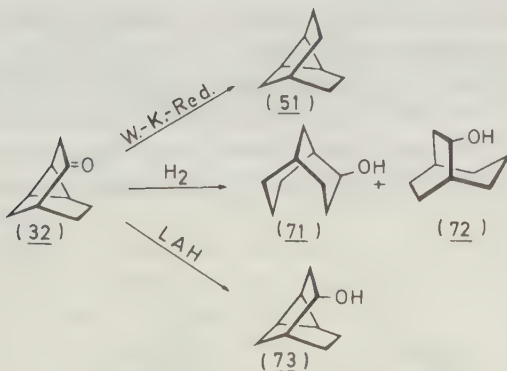
NMR-Spektrum von 63 in CCl_4



NMR-Spektrum von 32 in CCl_4

Dagegen sind die Cyclopropyl-Protonen-Signale bei 32 in dem dafür charakteristischen Bereich bei 8,93 τ . Die starke Abschirmung der Methylenprotonen zwischen Cyclopropylring und Carbonylgruppe bewirkt hier eine Verschiebung der Signale ebenfalls zu niedrigerem Feld. Es zeigt sich ein breites Multiplett bei 7,46 τ . Darüber hinaus ist das NMR-Spektrum von 32 wegen der vielfältigen Kopplungsmöglichkeit nicht zu interpretieren. Man findet eine breite Signal-Gruppe von 7,58-8,69 τ mit den Intensitätsmaxima bei 7,76, 7,97 und 8,51 τ .

Die WOLFF-KISHNER-Reduktion unter den Bedingungen nach HUANG-MINLON ⁵⁰⁾ von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4) (32) liefert ein einziges Produkt, das nach der gaschromatographischen Analyse mit dem Reduktionsprodukt von 63 dem Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (51) identisch ist. Der Schmelzpunkt von 128-129° stimmt überein, der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.



Die Reduktion mit Wasserstoff über Platindioxyd in 80 %igem Eisessig liefert ein Alkoholgemisch, das, durch gaschromatographischer Analyse nachgewiesen, die Alkohole 72 und 71 im Verhältnis 76 : 24 enthält.

Die Reduktion von 32 mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther liefert den Alkohol 73 in Form fester, farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 171-172°. Die Elementaranalyse und die Molekülspektren stimmten mit der angenommenen Struktur überein.

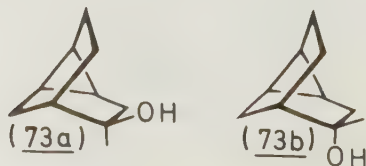
Der Alkohol 73 hat nicht nur Interesse für die Stützung der Struktur von 32. Darüber hinaus ist mit dieser Substanz Vergleichsmaterial für die Aufklärung einer Umlagerungsreaktion in die Hand gegeben.

U.BIETHAN ⁵¹⁾ erhielt bei der Reduktion von Triasteranon 8 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Bistriasteranyläther und Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonen-(6)-ol-(3).

Die Hydrierung des letzteren Produktes in Methanol über Raney-Nickel lieferte den gesättigten tricyclischen Alkohol.

Der gaschromatographische Vergleich dieses Produktes mit 73 zeigte scheinbare Identität.

Der Vergleich der IR-Spektren dagegen zeigt deutliche Unterschiede. Offenbar handelt es sich hierbei um exo-endo-Isomere, was aus der unterschiedlichen Art der Darstellung dieser beiden Alkohole 73a und 73b zu erklären wäre.



Die Reduktion von 32 läßt einen Hydrid-Angriff von der Seite des 6-Ringes her erwarten. Modellbetrachtungen zeigen, daß durch den axialen Wasserstoff in 4-Stellung ein Angriff vom 7-Ring her sterisch gehindert ist. Dagegen kann die Öffnung des Triasteran-Systems nur durch den Angriff der Base von außen erfolgen: Die Hydroxyl-Gruppe muß sich anschließend also axial am 6-Ring befinden.

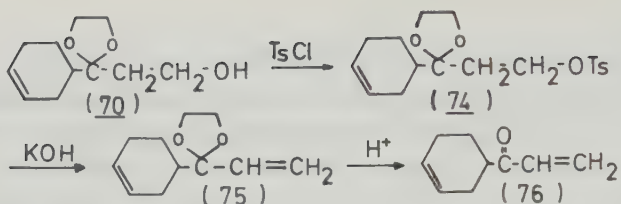
Einen weiteren Aufschluß sollte die vollständige Hydrierung der beiden Alkohole erbringen.

Ähnlich wie bei der Hydrierung von 32 erfolgt hierbei hauptsächlich die Bildung von Bicyclo[3.2.2]nonanol-(6) (72). Da hier kein Vergleichsmaterial in Form des exo- und endo-Bicyclo[3.2.2]nonanol-(6) zur Verfügung stand, darüber hinaus gaschromatographisch keine Unterschiede getroffen werden konnten, war eine endgültige Aufklärung der sterischen Verhältnisse noch nicht möglich.

1.3.3. Nebenprodukte der Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan (46)

Sowohl bei der thermischen als auch bei der photolytischen Zersetzung von 46 war 75 in größerer Menge bzw. ausschließlich gebildet worden. Das entsprach den Erwartungen, da eine 1.2-Wasserstoff-Verschiebung gegenüber einer intramolekularen Addition kinetisch begünstigt ist ¹²⁾.

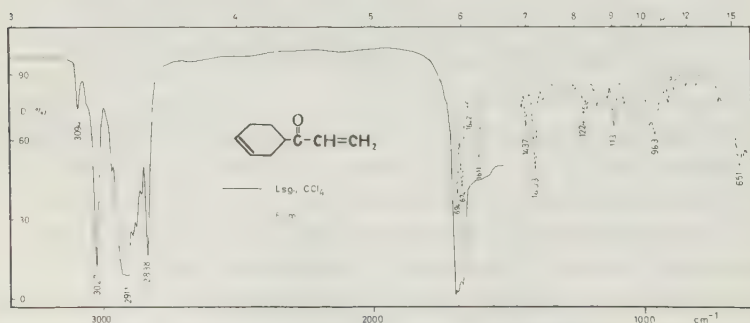
Da 75 unter 1.3.1.b rein anfiel und eindeutig identifiziert werden konnte, genügte an sich ein Vergleich mit dem Produkt aus 1.3.1.b. Dennoch wurde eine unabhängige Synthese vorgenommen, um diesen Befund zu sichern.



Der bereits unter 1.1. beschriebene Alkohol 70 wurde mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin in das entsprechende Tosylat überführt, welches in stark alkalischer Reaktion zum Ketal 75 umgesetzt werden konnte. Dieses Produkt stimmt in allen Daten mit dem Produkt aus der Zersetzung von 46 überein.

Die saure Hydrolyse von 75 lieferte das entsprechende Keton 76 als leichtbewegliche, farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bereits nach wenigen Tagen selbst im Kühlschrank polymerisierte.

Das IR-Spektrum von 76 ist in vielerlei Hinsicht interessant und charakteristisch.



IR-Spektren in CCl_4 und Film von 76

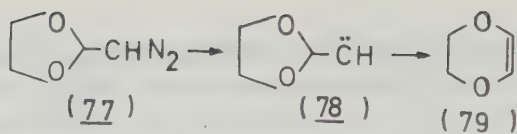
Die zwei unterschiedlichen C=C-Doppelbindungen, wovon die eine konjugiert zur Carbonylgruppe steht, zeigen eine Anzahl von charakteristischen Banden. Die CH-Valenzschwingungen bei 3094 cm^{-1} und 3027 cm^{-1} sind für Vinyl-Gruppen charakteristisch ⁵²⁾. Die Bande bei 3027 cm^{-1} wird allerdings von einer cis-C=CH -Valenzschwingung überlagert und ist deshalb besonders intensiv. Bei 1611 cm^{-1} findet sich die intensive C=C-Valenzschwingung der CO-konjugierten Vinylschwingung, die deutlich abgesetzt ist von der unkonjugierten C=C-Bande bei 1642 cm^{-1} .

Stark verschoben erscheint die Carbonylschwingung bei 1679 cm^{-1} , was für α, β -ungesättigte Ketone charakteristisch ist ⁵²⁾. Eine weitere Carbonylschwingung bei 1697 cm^{-1} kann einer Valenzschwingung einer nicht konjugiert stehenden Carbonylgruppe zugeordnet werden.

Unerwartet war das zweite Nebenprodukt der Zersetzung von 46. Da es im Bereich der anderen Ketale siedete, wurde es als weiteres Stabilisierungsprodukt der Carbena-Verbindung 47 gedeutet. Darauf wies auch das NMR-Spektrum der Verbindung hin. Es zeigte Signale der 6-Ring-Olefin-Protonen bei 4,27 und 4,32 τ (2 Protonen) und die scharfe Signal-Gruppe der Äthylenketal-Protonen bei 6,16 τ .

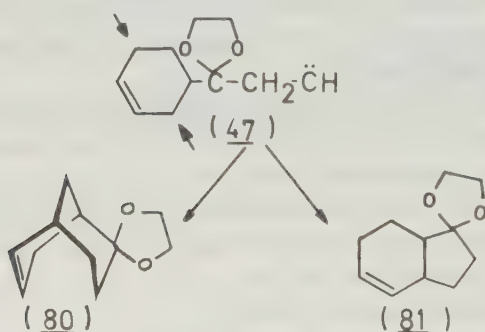
Eine weitere Deutung erlaubten erst die saure Hydrolyse zum Keton 82 und einige Reaktionen. Grundsätzlich gibt es neben der 1.2-Wasserstoff-Verschiebung und der intramolekularen Addition noch eine Dimerisierung oder, in speziellen Fällen, eine Umlagerung bei Carbena-Verbindungen. Darüber hinaus sind auch intramolekulare Einschiebungen in die allylständige Bindung bekannt.

Umlagerungen wurden bisher an γ -ständigen Äthylenketalen nicht festgestellt, sondern nur bei β -ständigen 1.3- γ -Ketalen ⁵³⁾.

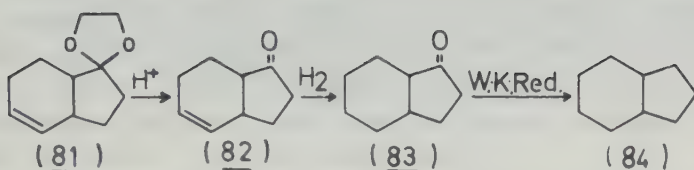


Somit wurde eine Einschlebung in die Allyl-Stellung angenommen.

Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten, die auch nebeneinander vorliegen können:



Bei Einschlebung in die 5-Stellung des Cyclohexenyl-Ringes entsteht das spannungsfreie Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-System. Die saure Hydrolyse der Verbindung, anschließende vorsichtige Hydrierung des Produktes und der gaschromatographische Vergleich mit einer authentischen Probe ³⁸⁾ von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol (119) ergab keine Übereinstimmung. Daraufhin wurde dieses Produkt einer WOLFF-KISHNER-Reduktion unterworfen und wiederum gaschromatographisch mit Bicyclo[3.3.1]nonan (100) verglichen. Auch hier konnte keine Übereinstimmung festgestellt werden.



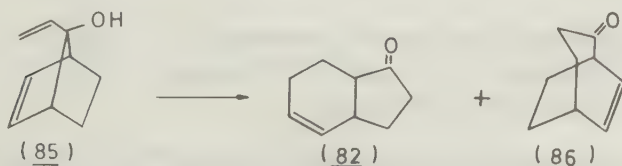
Beim Vergleich des Produktes der WOLFF-KISHNER-Reduktion mit Bicyclo[4.3.0]nonan (84), das bei der Hydrierung von Indan in einem cis-trans-Verhältnis von 10 : 1 entsteht, zeigte sich das Vorhandensein von 84 sowohl in der cis- als auch in der trans-Konformation und zwar im Verhältnis 11 : 7.

Dieses Ergebnis stützt das IR-Spektrum von 82, das die C=O-Schwingung bei 1744 cm^{-1} zeigt, in dem für 5-Ring-Ketone charakteristischen Bereich ⁵⁴⁾.

Es handelt sich hierbei also um das Einschleppungs-Produkt in 2-Stellung des Cyclohexenylringes, dem Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)-äthylenketal (81).

Nach der sauren Hydrolyse wird das Keton 82 erhalten, was durch die Elementaranalyse und die Molekülspektren eindeutig belegt werden konnte.

J.A.BERSON und Mitarbeiter ^{55) 56)} beschreiben das gleiche Keton 82, das sie neben Bicyclo[3.2.2]nonen-(6)-on-(2) (86) bei der Oxy-COPE-Umlagerung von syn-7-vinyl-norbornen-(2)-ol-(7) (85) erhalten:



Ihre Angaben über die Lage von Signalen im IR- und NMR-Spektrum stimmen mit den von mir gefundenen Werten überein. (C=O-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} ; NMR-Absorption bei 4,35 τ (2), 7,18 τ (1), 7,7-8,4 τ (9)).

1.4. Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (17)

Aus dem Keton 32 wurde das p-Toluolsulfonylhydrazon 17 in Form farbloser, feiner Kristalle vom Schmelzpunkt 175° dargestellt. Das gleiche Produkt konnte aus dem Gemisch der Ketone 32, 76 und 82 mit p-Toluolsulfonylhydrazin nach kurzem Aufkochen in Äthanol als schwerlösliche Fällung isoliert werden. Nach einigen Umkristallisationen aus Alkohol wurde das p-Toluolsulfonylhydrazon 17 mittels seiner relativen Schwerlöslichkeit von den anderen Tosylhydrazonen abgetrennt. Das so dargestellte 17 stimmte mit der authentischen Probe im Schmelzpunkt überein, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depressionen.

Die Zersetzung von 17 erfolgte thermisch in dem System Natriumglykolat/Äthylenglycol. Das in dem System leicht lösliche p-Toluolsulfonylhydrazon zersetzt sich beim raschen Aufheizen bei $120-150^{\circ}$. Beim weiteren Heizen auf 200° sublimieren die gebildeten Kohlenwasserstoffe aus der Reaktionsmischung, was die Isolierung erleichtert. Nach der Aufarbeitung zeigt die gaschromatographische Analyse die Anwesenheit von:

54,0 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3)	(<u>10</u>)
36,5 %	Tetracyclo[3.3.1.0 ^{2,8} 0 ^{4,6}]nonan	(<u>1</u>)
9,5 %	unbekannte Verbindung	

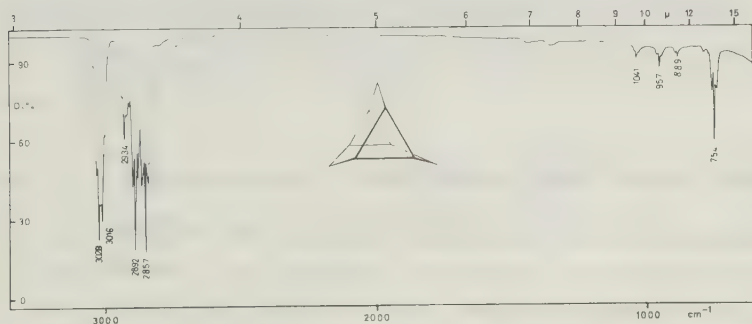
Die präparativ-gaschromatographische Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches lieferte 1 mit 10,6 %iger Ausbeute in

Form weicher, farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt $109-110^{\circ}$. 10 wurde in 11,9 %iger Ausbeute erhalten und stellt ebenfalls weiche, farblose Kristalle dar, die sehr leicht flüchtig sind, bei $78-79^{\circ}$ schmelzen, nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur und am Licht sich zersetzen. Charakteristisch ist ein starker, unangenehmer Geruch.

Die gaschromatographisch mit 9,5 % nachgewiesene Substanz konnte nicht identifiziert werden. Da die gaschromatographische Retentionszeit nahe bei der des Triasterans 1 liegt, war eine präparative Isolierung nicht möglich.

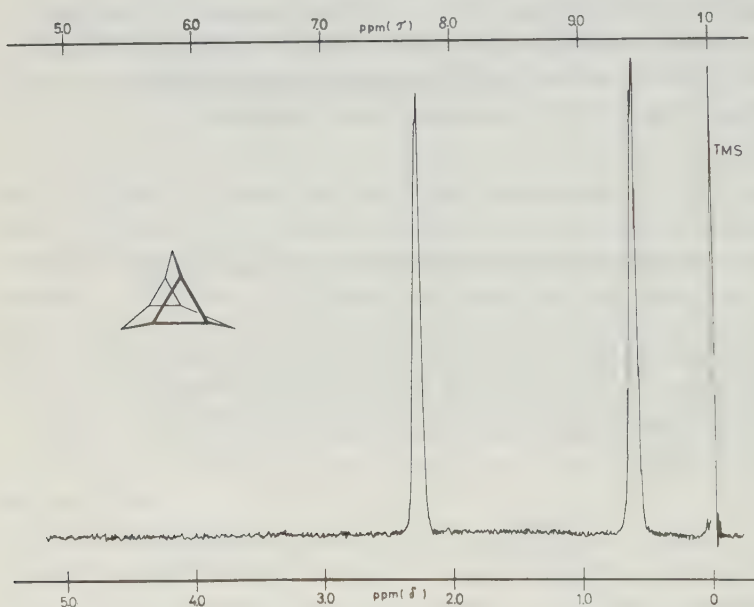
1.4.1. Triasteran (Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonan) (1)

Triasteran konnte eindeutig durch IR- und NMR-Spektrum, durch das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht (120) und durch Vergleich mit einer authentischen Probe ²⁾ identifiziert werden.



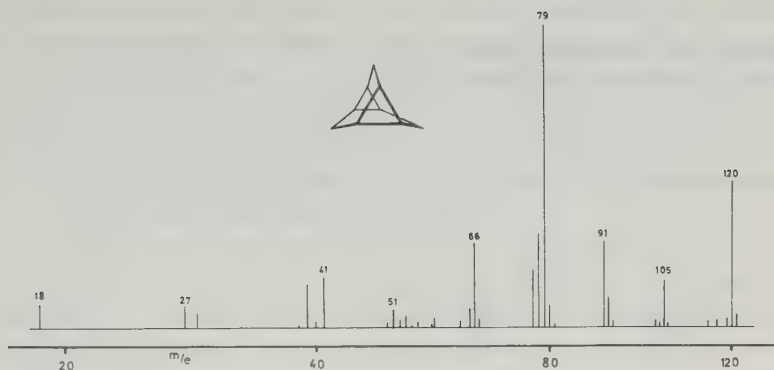
IR-Spektrum von 1 im Gaszustand bei 50°

Das IR-Spektrum von 1 ist ausgesprochen bandenarm. Neben den Valenzschwingungen im Bereich von $3050\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ finden sich nur noch einige Valenzschwingungen im Bereich von $1050\text{--}750\text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingungen der Cyclopropyl-Wasserstoffe bei 3028 und 3016 cm^{-1} sind ungewöhnlich intensiv.



NMR-Spektrum von 1 in CCl_4

Das NMR-Spektrum ist ein gutes Indiz für die Konstitution von 1. Es weist nur zwei wenig aufgespaltene, aber wegen der wenn auch geringen Kopplung von Methylen-Wasserstoffen und Cyclopropyl-Wasserstoffen stark verbreiterte Signale bei $7,73$ und $9,40\tau$.



Massenspektrum von 1

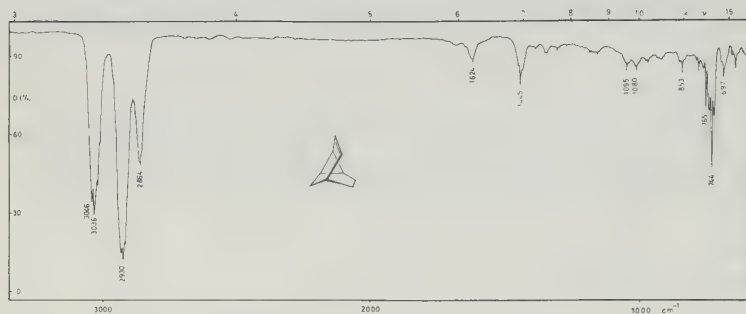
Das Zerfallsmuster von Triasteran entspricht hier dem bereits früher publizierten Massenspektrum ²⁾, nicht aber die relativen Intensitäten. Speziell der Massenpeak bei 120 $\frac{m}{e}$ hat hier nur die halbe Intensität. Damit entfallen alle aus der Intensität des Massenpeaks geschlossenen Aussagen über die Stabilität der Substanz ²⁾.

Wie für viele Verbindungen mit Cyclopropan- und Cyclohexan-Ringen finden sich hier intensive Signale bei 91 $\frac{m}{e}$ für das Tropylium-Kation und bei 79 $\frac{m}{e}$ für das Phenonium-Kation.

1.4.2. Nebenprodukte der Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (17)

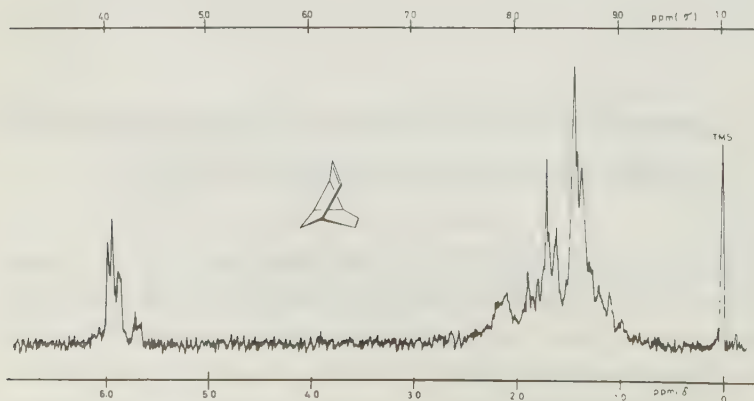
Die Konstitution von 10 ergibt sich eindeutig aus den physikalischen Daten und den Molekülspektren. Dieselbe Verbindung wurde bereits früher auf unabhängige Weise dargestellt ^{2) 38)}. Bei der Zersetzung von 9 war 10 mit 2,7 % Ausbeute isoliert worden ²⁾. Die Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-

(3)-p-toluolsulfonylhydrazon ergab ebenfalls 10 als Hauptprodukt in 6 %iger Ausbeute ³⁸⁾.



IR-Spektrum von 10 im Gaszustand bei 60°C

Das IR-Spektrum von 10 im Gaszustand bei 60°C zeigt C-H-Valenzschwingungen für Olefin- und Cyclopropylprotonen bei 3046 und 3036 cm⁻¹ und für Methylenwasserstoffe bei 2930 und 2864 cm⁻¹. Eine Bande für die C=C-Doppelbindung liegt bei 1624 cm⁻¹.



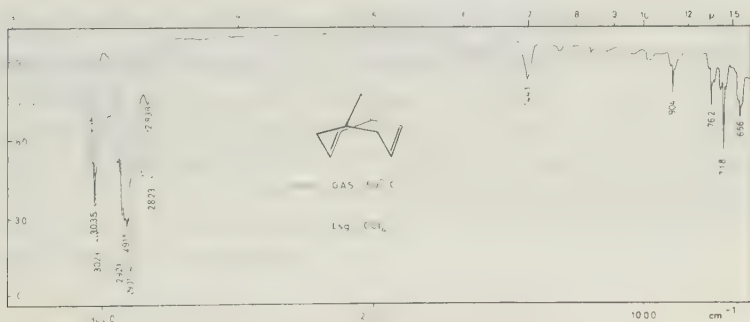
NMR-Spektrum von 10 in CCl₄

Die Überlagerung der vielen C-H-Signale bedingt das breite Multipllett von 7,33-9,08 τ . Charakteristisch sind die Signale für die Vinylprotonen bei 4,00-4,38 τ . Das Verhältnis dieser beiden Signalgruppen beträgt 5 : 1. Wie im NMR-Spektrum von 63 sind die Signale für die Cyclopropylprotonen wegen der Konjugation des Cyclopropylringes mit der C=C-Doppelbindung nach niedriger Feldstärke verschoben.

Bei einigen Zersetzungen von 17 wurde neben den beiden beschriebenen Produkten 1 und 10 ein weiteres Produkt gefunden. Die relative Menge des Produktes erhöhte sich besonders, wenn die Zersetzungstemperatur nur langsam erhöht wurde und die Reaktion lange bei höherer Temperatur gehalten wurde. Die gleichzeitige relative Abnahme des Produktes 10 ließ auf eine Isomerisierung oder Zersetzung von 10 schließen.

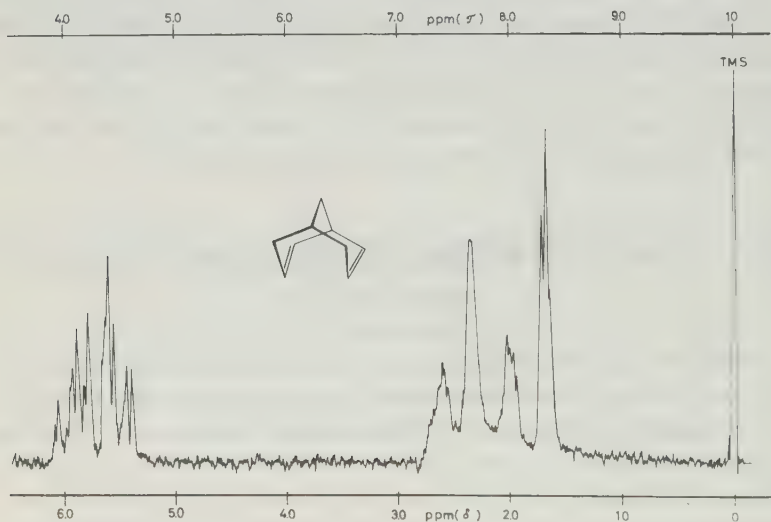
1.4.3. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nonen-(3) (10)

Erhitzen von 10 auf 200° in einer geschlossenen Ampulle für 1 Std. lieferte nur ein Produkt, das im gaschromatographischen Vergleich mit dem erwähnten Nebenprodukt aus der Zersetzung von 17 identisch war. Die Umlagerung gelingt praktisch vollständig. Das IR- und NMR-Spektrum erlaubt nicht, die Konstitution dieses Produktes eindeutig zu bestimmen.



IR-Spektrum von 87 im Gaszustand bei 50° und in CCl₄

Das IR-Spektrum weist einen nur geringen Unterschied zu dem Spektrum von 10 auf. Die C-H-Bande bei 3035 cm^{-1} ist nicht eindeutig entweder Cyclopropyl- oder Olefinprotonen zuzuordnen, auffällig ist auch hier die Intensität der Bande. Die Methylenvalenzschwingungen bei 2915 und 2838 cm^{-1} zeigen deutlicher den Unterschied zu 10.



NMR-Spektrum von 87 in CCl_4

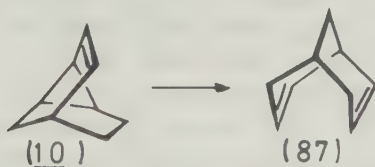
Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich für olefinische Protonen zwei nur wenig voneinander isolierte Signalgruppen von $3,83\text{--}4,28\tau$ und von $4,28\text{--}4,70\tau$. Der Vergleich mit der Signalgruppe für Methylenprotonen von $7,20\text{--}8,50\tau$ zeigt ein Intensitätsverhältnis von $1 : 2$.

Damit ist gezeigt, daß es sich bei 87 um ein Dien handelt. Der Cyclopropanring ist geöffnet worden unter Bildung einer weiteren Doppelbindung.

Da dieses Produkt nicht mit dem bekannten Bicyclo[3.3.1.]nonadien-(2,6) (11) ²⁾ übereinstimmt, die Hydrierung aber ausschließlich Bicyclo[3.3.1]nonan (100) liefert, wird angenommen, daß es sich um das Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) (87) handelt.

Die Hydrierung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Derivaten muß ein Gemisch von Bicyclo[3.3.1]- und Bicyclo[3.2.2]nonan (100) (101) ergeben, wie sich an der Hydrierung von 10 zeigen ließ ³⁸⁾.

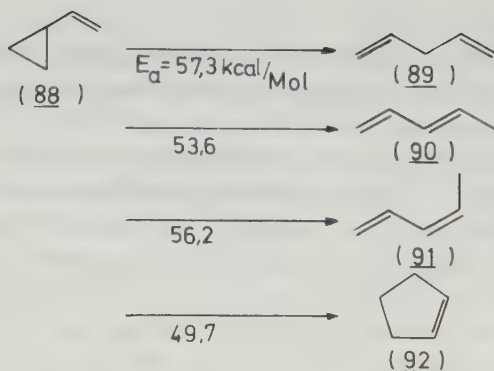
Somit wird die Isomerisierung folgendermaßen formuliert:



Diese Annahme konnte durch kinetische Messungen gestützt werden.

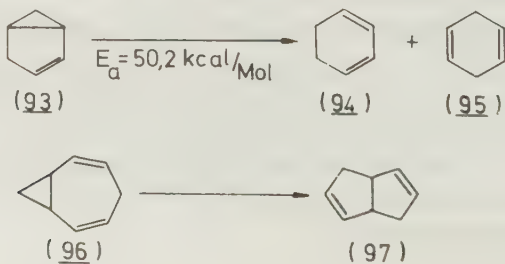
Thermische Isomerisierungen von Vinylcyclopropyl-Verbindungen verlaufen nach verschiedenen Reaktionsmechanismen und bedürfen demzufolge auch unterschiedliche Aktivierungsenergien.

C.A.WELLINGTON ⁵⁷⁾ beschreibt die Öffnung von Vinylcyclopropan in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen 340 und 430° findet er vier verschiedene Reaktionsprodukte, für deren Übergangszustände er deutlich verschiedene Aktivierungsenergien berechnet.

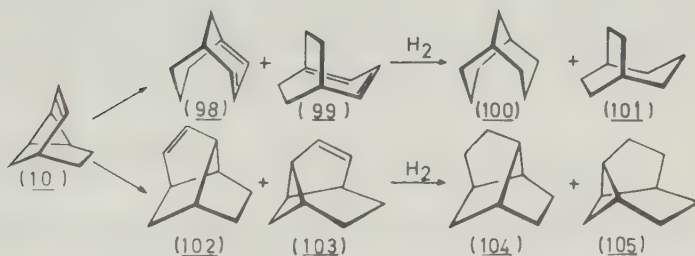


Die ersten drei Produkte sind Folgeprodukte einer "normalen" Vinylcyclopropan-Öffnung, bei der sich an die thermische Ringöffnung eine 1.2-Wasserstoffverschiebung anschließt. Der niedrige Wert für die Aktivierungsenergie beim vierten Produkt, dem Cyclopenten (92), weist auf eine simultane Bildung einer C-C-Bindung mit der Ringöffnung.

Analoge Beispiele für diese beiden Reaktionsmechanismen für alicyclische bzw. polycyclische Verbindungen sind die thermischen Isomerisierungen von Bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (93)⁵⁸⁾ bei 313-347° zu Cyclohexadien-(1,3) und -(1,4) (94) (95), sowie von Homotropiliden (96)⁵⁹⁾ bei 305° zu Bicyclo[3.3.0]octadien-(2,6) (97).



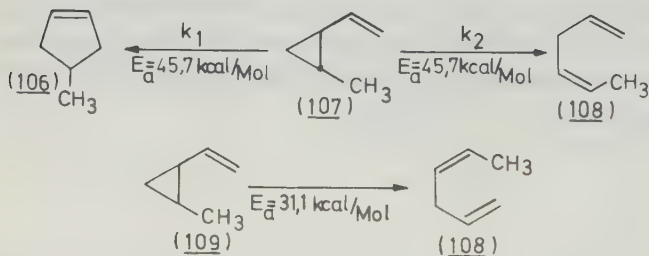
Für die thermische Isomerisierung von 10 sind die hier diskutierten Reaktionsmechanismen nicht zutreffend, wie sich schon aus der deutlich niedrigeren Isomerisierungstemperatur erkennen läßt. Darüber hinaus sind drei von den vier nach diesen Mechanismen denkbaren Isomerisierungsprodukten von 10, nämlich 99, 102 und 103 nicht durch Hydrierung in 100 zu überführen. Außerdem sollte das Dien 98, das bei der Hydrierung 100 ergeben konnte, wie auch 99 nach der BREDT'schen Regel gar nicht entstehen.



W.R.ROTH und J. KÖNIG ⁶⁰⁾ beschreiben den Unterschied zwischen der thermischen Isomerisierung von cis- und trans-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (109) (107).

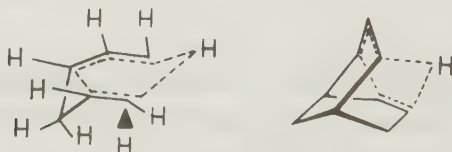
Während die trans-Verbindung in der gleichen Weise umgelagert wird, wie es oben für Vinylcyclopropan (88) beschrieben wurde, zwischen 270 und 290° erfolgt Isomerisierung zu 106

und 108, muß für die Isomerisierung der cis-Verbindung ein anderer Mechanismus angenommen werden.



Bereits bei 170–185° erfolgte hier eine vollständige Umwandlung zu 108.

Die Autoren formulieren für diese synchrone 1.5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung einen suprafacialen Ablauf über einen cyclischen Übergangszustand.



In der gleichen Weise ist der Übergangszustand für die Isomerisierung von 10 zu 87 zu formulieren.

Im Temperaturbereich von 169 bis 213° wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit gemessen, um zu untersuchen, ob die kinetischen Daten mit der formulierten 1.5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung bei der Isomerisierung von 10 zu 87 übereinstimmen. Hierzu wurden Proben des tricyclischen Olefins 10 in Ampullen (0,6 x 4 cm) abgeschmolzen und verschieden lange im Ölbad erhitzt. Die Temperaturen konnten $\pm 0,3^\circ$ konstant gehalten werden. Durch Abschrecken im Eisbad wurde die Reaktion abgebrochen. Die quantitative Bestimmung der Abnahme der Ausgangsverbindung 10 erfolgte durch Auswertung der analytischen Gaschromatogramme nach der Dreiecksmethode.

In der folgenden Tabelle 1 sind die gemessenen und errechneten Werte zusammengestellt. In den Abbildungen 1 und 2 sind der $\lg \frac{c}{c_0}$ gegen die Zeit t bzw. der $\lg k$ gegen die reziproke abs. Temperatur $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

Tabelle 1:

$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\frac{1/T}{10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}}$	$\frac{k}{10^5 \text{ sec}^{-1}}$	$\lg k$	$\lg A$	$\frac{E_a}{\text{kcal/Mol}}$
169,0 $\pm$ 0,3	2,262	5,69	-5,2449	10,92	33,6
179 $\pm$ 3	2,212	11,73	-4,9307	10,87	31,6
184,1 $\pm$ 0,3	2,187	19,48	-4,7104	10,94	33,6
191,4 $\pm$ 0,3	2,153	35,84	-4,4456	10,95	33,6
200 $\pm$ 3	2,114	57,48	-4,2405	10,86	31,6
213 $\pm$ 3	2,057	137,1	-3,8630	10,84	31,6
Mittelwert :				10,89	32,6

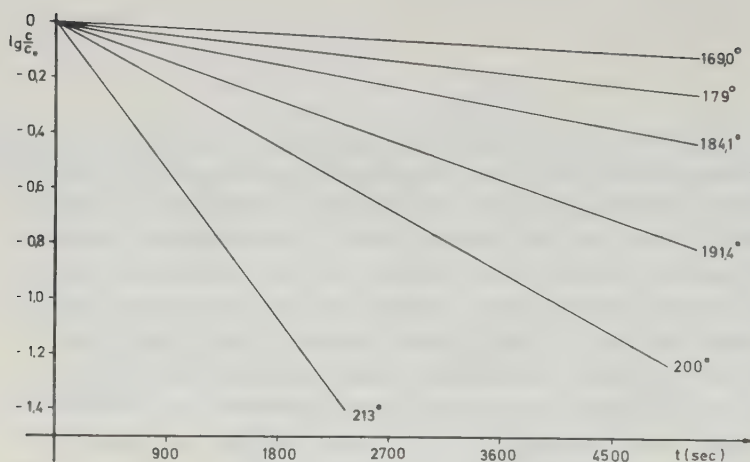


Abb.: 1

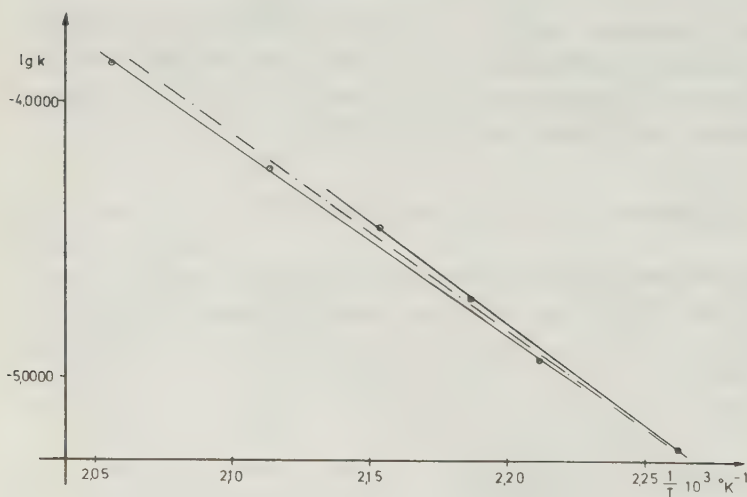


Abb.: 2

Der Wert $E_a = 32,6 \pm 1,0$ kcal/Mol für die Aktivierungsenergie des Übergangszustandes steht in guter Übereinstimmung mit den bekannten Daten einer 1.5-Homodienyl-Wasserstoff-

verschiebung 60) 61).

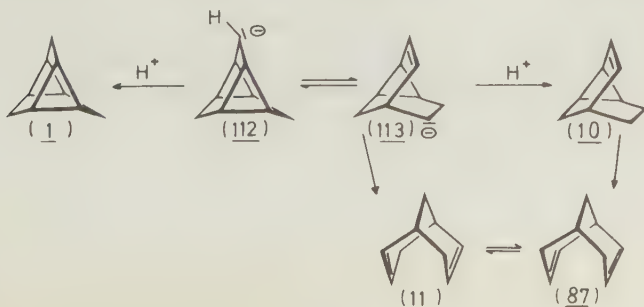
W.GRIMME⁶¹⁾ untersuchte die Isomerisierung von Bicyclo-[5.1.0]octen-(2) (110) zu Cyclooctadien-(1,4) (111) zwischen 180 und 300°.



Die Isomerisierung von 110 ist ein vergleichbares, cyclisches Beispiel einer 1.5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung zu der Isomerisierung von 10. Hier wurde die Aktivierungsenergie des Übergangszustandes zu $E_a = 38,6$ kcal/Mol bestimmt. Eine für dieses Gleichgewicht gemessene Einstellung $\frac{k_2}{k_1} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ bei 200° konnte für die Umlagerung von 10 zu 87 nicht festgestellt werden. Erhitzen einer Probe 87 bei den Isomersierungsbedingungen lieferte kein 10.

1.4.4. Isomerisierung von 10 und 87 unter HUANG-MINLON-Bedingungen

U.BIETHAN²⁾ fand bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion von Triasteranon 8 neben Triasteran 1 auch die Olefine 10, 87 und 11.



D.J.CRAM ⁶²⁾ diskutiert einen Reaktionsmechanismus, der bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion von Triasteranon 8 das Anion 112 erwarten läßt, welches weiter zum Homoallylanion 113 valenzisomerisiert werden kann. Damit ist die Entstehung der Produkte 1 und 10 zu deuten, nicht aber das Vorkommen der Diene 87 und 11.

Die thermische Isomerisierung von 10 zu 87 läßt vermuten, daß 87 und 11 Stabilisierungsprodukte von 113, was eine weitere Valenzisomerisierung unter 1.5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung erleidet, sind.

Es könnte allerdings auch eine Isomerisierung von 10 über 87 zu 11 unter alkalischen Bedingungen eintreten. Zur Klärung dieser Frage wurden die Substanzen 10 und 87 unter HUANG-MINLON-Bedingungen 2 Stunden in einer geschlossenen Ampulle auf 191° erhitzt.

Die gaschromatographische Analyse zeigte die Isomerisierung von 10 zu 87 bzw. wurde 87 weitgehend unverändert gelassen. In beiden Fällen fand sich aber auch eine Isomerisierung zu 11 in etwa 1 %. Da bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion von 8 die Diene 87 und 11 zu 10 % bzw. 8 % entstehen, ist die Bildung von 11 und 87 allein aus 10 unwahrscheinlich, wenn auch möglich. Eine eindeutige Klärung der Entstehung von 11 war noch nicht möglich.

2. Nach Syntheschema III

2.1. Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-äthylen- ketal-mono-p-toluolsulfonsäurehydrazon (116)

Die partielle Umsetzung des Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6) (114)⁴⁰⁾ mit p-Toluolsulfonylhydrazin gelang nicht, da wegen der relativen Schwerlöslichkeit dieses Produktes ausschließlich das Bis-tosylhydrazon gebildet wurde. Somit wurde 114 partiell ketalisiert³⁸⁾ und anschließend zum p-Tosylhydrazon umgesetzt.

Die alkalisch thermische Zersetzung von 116 erfolgte im System Natriumglykolat/Äthylenglykol bei 150-170°.

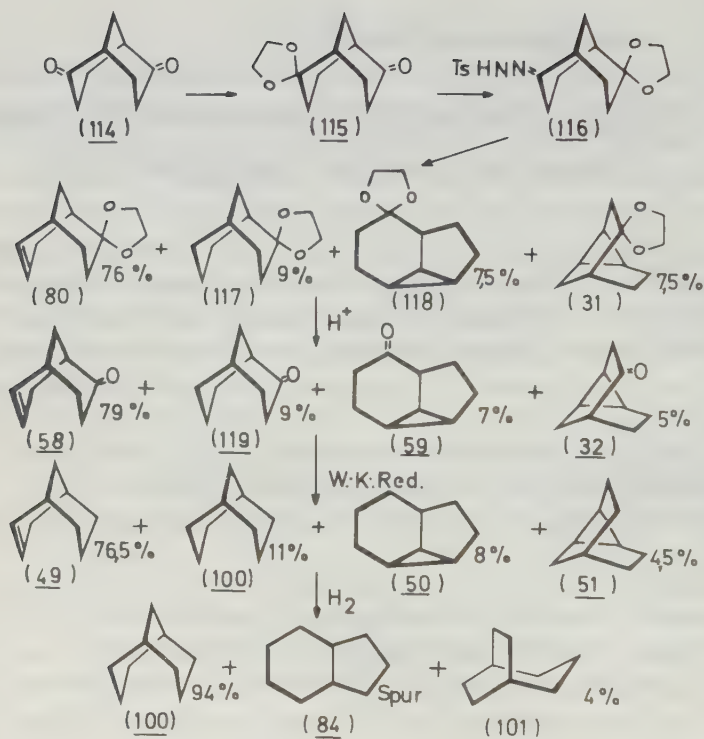
Nach der Aufarbeitung zeigte die gaschromatographische Analyse die Anwesenheit von:

76,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)-äthylenketal	(<u>80</u>)
9,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-äthylenketal	(<u>117</u>)
7,5 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonanon-(5)-äthylenketal	(<u>118</u>)
7,5 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)-äthylenketal	(<u>31</u>)

Für die Substanzen 31, 80 und 117 lag Vergleichsmaterial vor³⁸⁾, 118 wurde durch Folgereaktionen identifiziert.

Nach der sauren Hydrolyse des Ketalgemisches lassen sich gaschromatographisch die folgenden Produkte nachweisen:

79,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)	(<u>58</u>)
9,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)	(<u>119</u>)
7,2 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonanon-(5)	(<u>59</u>)
4,8 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	(<u>32</u>)



Aus dem Keton-Gemisch wurde 58 gaschromatographisch in 36,5 %iger Ausbeute abgetrennt. Es ist eine weiche, farblose, kristalline Verbindung von intensivem Geruch, die im Schmelzpunkt und gaschromatographisch mit einer authentischen Probe identisch war.⁴⁰⁾

31 und 119 wurden gaschromatographisch mittels authentischer Proben identifiziert, 59 wurde durch Folgereaktionen zugeordnet.

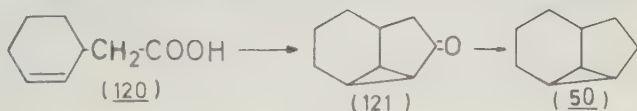
Die WOLFF-KISHNER-Reduktion des Keton-Gemisches lieferte eine weiche, farblose, kristalline Masse, deren gaschromatographische Analyse die Anwesenheit von

76,5 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)	(<u>49</u>)
11,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonan	(<u>100</u>)
8,0 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonan	(<u>50</u>)
4,5 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonan	(<u>51</u>)

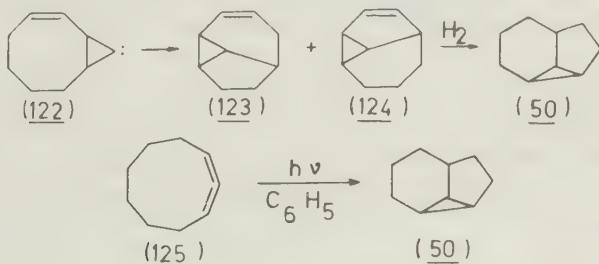
zeigte.

Die Identifizierung der Produkte 49, 100, 50 und 51 erfolgte gaschromatographisch an zwei verschiedenen Säulen durch Zumischen authentischer Proben ³⁸⁾.

Das Produkt 50 war außer durch die Zersetzung des Tosylhydrazon 48 auch durch die WOLFF-KISHNER-Reduktion des von W.v.E. DOERING ¹⁸⁾ beschriebenen Ketons 121 unabhängig synthetisiert worden.



Darüber hinaus wurde 50 von zwei Autorengruppen auf zwei weiteren Wegen dargestellt.



Die Hydrierung des Produktgemisches aus der WOLFF-KISHNER-Reduktion des Keton-Gemisches lieferte:

94,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonan	(<u>100</u>)
4,0 %	Bicyclo[3.2.2]nonan	(<u>101</u>)
Spur	Bicyclo[4.3.0]nonan	(<u>84</u>)

Die Produktverteilung bei der Hydrierung der reinen Substanzen 50 und 51 wurde bereits früher gezeigt und stimmt mit dem hier beschriebenen Ergebnis überein ³⁸⁾.

Es konnte also gezeigt werden, daß bei der alkalisch-thermischen Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-mono-p-toluolsulfonylhydrazon-mono-äthylenketal tatsächlich, wenn auch nur im geringen Maße, eine Einschiebung in die 8-Stellung erfolgt.

Damit ist wohl ein unabhängiger Bildungsweg für das Keton 32 gefunden worden, er ist jedoch für eine präparative Gewinnung nicht geeignet.

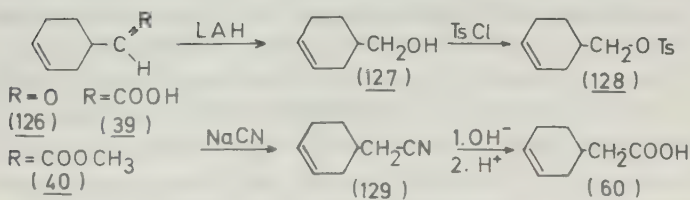
3. Nach Syntheschema IV

3.1. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-(3) ³⁸⁾ (63)

Die Ausgangsverbindung zur Darstellung des Ketons 63, die 3-Cyclohexenyl-1-essigsäure (60), ist bereits mehrfach beschrieben worden ^{65) 66)}.

Die bisherigen Methoden zur Darstellung von 60 sind präparativ allerdings recht unbefriedigend.

Erst mit einer neuen Synthese gelingt es, 60 und damit auch das tricyclische Keton 63 in beliebiger Menge darzustellen.



Aus dem 3-Cyclohexenyl-1-aldehyd (126) (oder auch der entsprechenden Säure oder deren Ester (39) und (40)) wird der Alkohol (127) in 98 %iger Ausbeute als farblose, leicht ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 86° (12 Torr) gewonnen.

Das IR-Spektrum zeigt eine breite OH-Valenzschwingung um 3330 cm⁻¹. Die Tosylierung des Alkohols gelingt praktisch quantitativ. Das IR-Spektrum zeigt keine Bande für eine

OH-Gruppierung. Ohne weitere Reinigung wurde das Rohtosylat mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid zum Nitril 129 umgesetzt. 129 ist eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $90-91^{\circ}$ (12 Torr) und wurde in 93 %iger Ausbeute gewonnen.

Die Verseifung des Nitrils 129 zur Carbonsäure 60 gelang mit 25 %iger Natronlauge in 86 %iger Ausbeute. 60 siedet bei $139-140^{\circ}$ (11 Torr) (Lit.: $140-142^{\circ}$ (15 Torr))⁶⁵⁾

Die Umsetzung der 3-Cyclohexenyl-1-essigsäure (60) zum Keton 63 wurde bereits früher ausführlich dargestellt ^{38) 67)}. Somit sollen hier nur die Daten für 63 und einige charakteristische Reaktionen angegeben werden.

63 ist eine farblose, weiche, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt $92-94^{\circ}$. IR- und NMR-Spektrum (vgl. unter 1.3.2.)

stimmen mit der angenommenen Struktur überein. Während durch die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem Cyclopropan-Ring bedingt, sowohl die C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum, wie auch die Signale der Cyclopropyl-Protonen im NMR-Spektrum stark verschoben sind, zeigt das WOLFF-KISHNER-Produkt von 63, das Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (51), Signale in den Molekülspektren, die charakteristisch für die tricyclische Konstitution des Systems sind. Aus 63 wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der entsprechende Alkohol und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon dargestellt. Die Konstitution aller Derivate von 63 konnte durch die Elementaranalysen und Molekülspektren gesichert werden ³⁸⁾.

3.2. 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (18)

Nach der Arbeitsweise von M. REGITZ und Mitarbeiter ^{43) 44)} wurde das Natriumsalz des 4-Formyl-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nonanon-(3) (64) durch Umsetzung des Ketons 63 mit Ameisensäure-methylester und Natriummethylat in Äther dargestellt. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt Banden im für Chelatkomplexe charakteristischen Bereich. BELLAMY und BRANCH ⁶⁸⁾ geben für die Carbonylvalenzschwingungen in Metallchelaten die Bereiche von 1309-1390 cm⁻¹ und 1524-1608 cm⁻¹ an. Hier wurden intensive Banden bei 1348 und 1371 cm⁻¹ sowie 1580 und 1630 cm⁻¹ gefunden. Darüberhinaus traten noch gleich intensive Banden bei 1443 und 1465 cm⁻¹ auf. Die Lage der Cyclopropyl- und Methylenvalenzschwingungen war im Vergleich zum Keton 63 nahezu unverändert bei 3010, 2924 und 2853 cm⁻¹. Hinzu kamen in diesem Bereich zwei Banden bei 2737 und 2703 cm⁻¹ für die Aldehyd-Gruppe. Mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus dem Natriumsalz die Formylverbindung freigesetzt. Sie stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 86-87° (0,2 Torr) dar. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt weiterhin Cyclopropyl- und Methylen-C-H-Valenzschwingungen bei 3010, 2922 und 2855 cm⁻¹. Breite Banden finden sich im Carbonylbereich. Eine partielle Enolisierung bedingt die Verschiebung der Carbonylfrequenz nach 1629 cm⁻¹. Daneben findet sich die charakteristische Frequenz für die gesättigte, aliphatischen Aldehyde bei 1725 cm⁻¹. Doppelbindungen in enolisierten Diketoverbindungen finden sich allgemein bei 1600 cm⁻¹. Hier wird die intensive Bande bei 1576 cm⁻¹ einer derartigen olefinischen Gruppe zugeordnet. Im Einklang mit der beobachteten Enolisierung steht der Chelationseffekt, der

sich in einer sehr breiten Bande etwa von $3600\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ für die OH-Gruppe der Wasserstoffbrücke bemerkbar macht. Weiteren Aufschluß gibt das NMR-Spektrum der Formylverbindung 64. Ein scharfes Signal des Aldehydprotons findet sich bei $2,60\tau$. Das breite Signal des tertiären Wasserstoffatoms zentriert sich um $7,60\tau$, die Cyclopropylprotonen haben ihr Maximum bei $8,41\tau$. Das breite Multipllett der Methylenprotonen hat ihre Intensitätsmaxima bei $8,10$ und $8,20\tau$. Das Signal bei $4,43\tau$ ist der durch partielle Enolisierung entstandenen olefinischen Protonenzuzuordnen.

Aus der Integration der Intensitäten läßt sich ein Enolisierungsgrad von etwa 30 % ablesen.

Für die Starke -O-H-O-Brücke spricht das breite Signal um $-3,35\tau$.

Aus der Formylverbindung 64 wird durch entformylierende Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid das 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) gewonnen.

Das IR-Spektrum zeigt die Diazo-Bande bei 2080 cm^{-1} und die Carbonylbande bei 1630 cm^{-1} . Entsprechende Angaben machte M.REGITZ ⁴³⁾ für die Lage der Banden in Diazocyclohexanon und Diazocycloheptanon.

Da die rohe Diazoverbindung bei der Destillation zerstört wurde ($100\text{--}105^{\circ}/0,2\text{ Torr}$), konnte eine Reinigung nur durch Lösen des Rohproduktes in Pentan und Abtrennen der unlöslichen Bestandteile vorgenommen werden. Nach dem Abziehen des Pentans wurde 18 in Hexan aufgenommen und ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Zersetzung verwendet.

3.3. Zersetzung von 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-
nonanon-(3) (18)

Das Diazoketon 18 wurde in Hexan mit Cu-Pulver 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ein IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte keine Diazobande mehr.

Nach der Aufarbeitung zeigte die gaschromatographische Analyse ein flüchtiges Produkt. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe konnte gezeigt werden, daß es sich nicht um Triasteranon 8 handelte, sondern um das Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nonanon-(3) (63). Es ist nicht geklärt, ob das Keton 63 durch die Synthese mitgeschleppt wurde oder bei der Zersetzung von 18 wieder entstanden ist. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt eine Vielzahl von Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden.

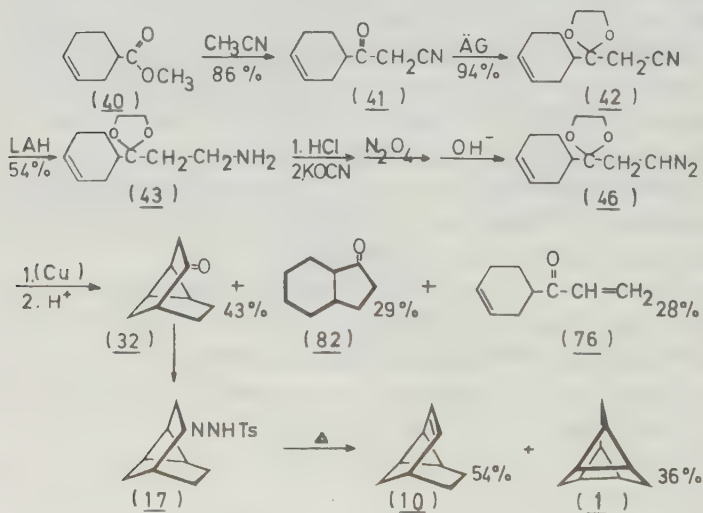
Der Mißerfolg bei der beschriebenen Zersetzung schließt nicht aus, daß bei einer anderen Arbeitsweise, etwa der von BREDT und HOLZ ¹¹⁾ beschriebenen trockenen Cu-katalysierte Pyrolyse von Diazocampher, eine Synthese von Triasteranon aus dem Diazoketon 18 möglich ist.

Es wurden aber keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

V.

Z U S A M M E N F A S S U N G

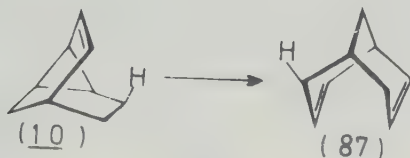
Ausgehend von der 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäure (40) wurde ein Weg gefunden, durch Zersetzung der Diazoverbindung 46 u.a. das tricyclische Keton 32 darzustellen. Die Zersetzung des Tosylhydrazons 17 lieferte Triasteran und das Olefin 10



Das Keton 32 läßt sich durch WOLFF-KISHNER-Reduktion in den Kohlenwasserstoff 51, durch Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid in den Alkohol 73 überführen.



Das Olefin 10 erleidet beim Erhitzen auf 160-200° Isomerisierung unter 1.5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung zum Dien 87.

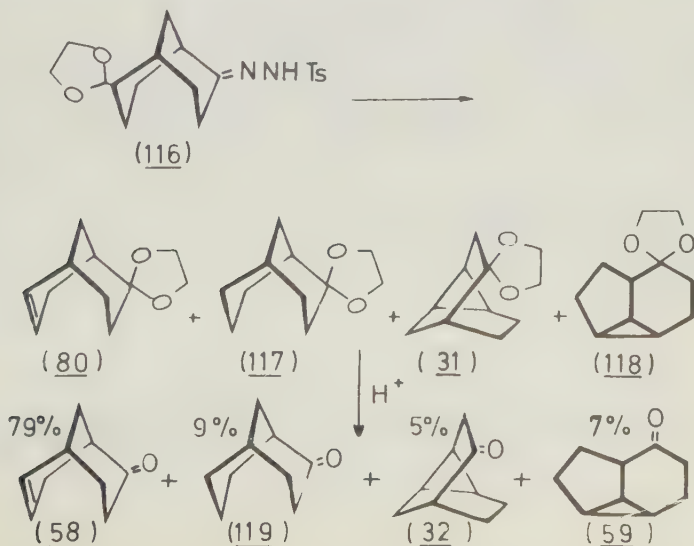


Die Temperaturabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung

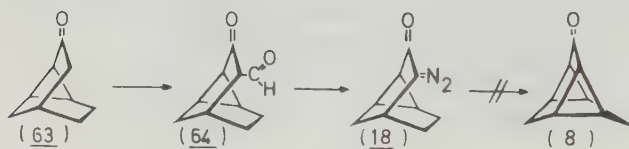
$$k = 10^{10,89} \exp \left(-(32,6 \pm 1,0) \text{kcal/RT} \right) \text{ sec}^{-1}$$

ausdrücken.

Eine unabhängige Synthese des Ketons 32 gelang durch Zersetzung des Tosylhydrazons 116.



Versuche, das Triasteran-System, ausgehend vom Keton 63 durch Zersetzung des Diazoketons 18, aufzubauen, gelangen nicht.



VI. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte schwerflüchtiger Verbindungen wurden auf einem KOFLER-Heiztisch der Fa. REICHARD, Wien, die der leichtflüchtigen Verbindungen in einer zugeschmolzenen Kapillare in einem heizbaren Metallblock mit geeichtem Thermometer bestimmt.

Elementaranalysen: Dr. O. PFUNDT und M. BELLER, Göttingen

IR-Spektren: PERKIN-ELMER 421

NMR-Spektren: VARIAN S-60A (Tetramethylsilan als innerer Standard)

Massenspektren: ATLAS CH 4, Dr. U. ZAHORSZKY

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit einem PERKIN-ELMER F6/4HF-Gerät mit Stickstoff als Trägergas und Flammenionisationsdetektor erhalten.

Bedingungen: 1. GOLAY-Säule 1G1, 1,1 ml/Min.

2. GOLAY-Säule 1G3, 1,1 ml/Min.

3. GOLAY-Säule 1G29, 1,1 ml/Min.

Es wurde im Bereich von 130–180° gearbeitet (genaue Angaben bei der gaschromatographischen Analyse).

Die quantitativen Auswertungen erfolgten nach der Dreiecksmethode.

Für die präparative gaschromatographischen Trennungen diente ein WILKENS Autoprep A700 mit Wasserstoff als Trägergas, sowie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (H_2 = 200–250 ml/Min.)

Bedingungen: 6 m Aluminiumsäule Ø 9,5 mm

20 % SE 30 auf Chromosorb P

(Temperatur von 110–190°)

Die Hydrierungen wurden in einer Halbmikroapparatur nach GREWE durchgeführt.

2.1. 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäuremethylester (40)

- a) 126 g (1 Mol) 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäure (40) (EGA-Chemie) werden mit 96 g (3 Mol) Methanol, 300 ml Tetra-chlorkohlenstoff und 2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Gemisch wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man mit Wasser, wäßriger Hydrogencarbonatlösung und wiederum Wasser und trocknet anschließend mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der farblose Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp.₂₈: 83-84° (Lit.-Sdp.₂₆: 81-82° ⁶⁹⁾)

Ausbeute: 125 g (89 %)

- b) 135 g (2,5 Mol) Butadien werden im Methanol-Trockeneis-Bad kondensiert und mit 172 g (2 Mol) Acrylsäuremethylester und 10 g Hydrochinon in einen stark gekühlten 1-l-Autoclaven eingebracht. Nach dem Auftauen der Mischung wird langsam auf 180° erhitzt. Setzt die Reaktion ein, erhöht sich die Temperatur sprunghaft auf 220-230°, ebenso steigt der Druck schnell auf maximal 300 Atm. Der Autoclav wird aus der Heizung genommen, nach dem Abkühlen wird das leicht gelbe Rohprodukt im Vakuum destilliert.

Sdp.₂₈: 83-84°

Ausbeute: 213 g (76 %, bezogen auf Acrylsäuremethylester)

2.2. 3-(3-Cyclohexenyl)-3-keto-propionsäurenitril (41)

600 ml flüssiges, trockenes Ammoniak werden mit einer kleinen Menge Natrium unter kräftigem Rühren und starker Kühlung versetzt, und nach der Zugabe von einigen Körnchen Eisennitrat allmählich mit 46 g (2 Mol) Natrium beschickt. Nach der Auflösung allen Natriums liegt eine dunkelgraue Suspension von Natriumamid vor. Hierzu gibt man 78 g (2 Mol) trockenes Acetonitril in 100 ml absolutem Äther und nach 5 Minuten unter weiterhin starker Kühlung und kräftigem Rühren 140 g (1 Mol) 3-Cyclohexenyl-1-carbonsäuremethylester (40) so schnell als möglich. Hierbei fällt ein schmutzig weißer Brei aus, der mit etwa 500 ml Äther verdünnt wird. Ammoniak wird vorsichtig abgetrieben und nach Bedarf wird weiterer Äther hinzugegeben. Anschließend wird mit etwa 1 l Eiswasser versetzt, bis aller Feststoff aufgelöst ist. Die Phasen werden abgetrennt und die Ätherphase verworfen. Die braungefärbte wäßrige Lösung wird mit 6-N-Salzsäure angesäuert und das sich ölig abscheidende Produkt dreimal mit je 300 ml Äther extrahiert. Die Ätherauszüge werden getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert.

Sdp._{0,05}: 98-99°

Ausbeute: 128 g (86 %)

IR-Spektrum (Film): 3022, 2914, 2836, 2251, 1715, 1642,
1427, 1380, 1308, 1096, 1038, 928 cm⁻¹

2.3. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propionsäure-
nitril (42)

149 g (1 Mol) 3-(3-Cyclohexenyl)-3-keto-propionsäurenitril (42) wurde in 400 ml Toluol nach Zugabe von 186 g (3 Mol) Äthylenglycol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure am Heißeextraktor, mit Molekularsieb A5 (Fa. E.MERCK A.G.) als wasserentziehendes Extraktionsmittel in der Hülse, 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die kalte Reaktionslösung wird mit Wasser, wäßriger Hydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Anschließend wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Sdp._{0,05}: 110-111°

Ausbeute: 181 g (94 %)

IR-Spektrum: 3020, 2891, 2833, 2244, 1653, 1440, 1416,
1309, 1199, 1183, 1147, 1121, 1064, 1027,
947, 929, 843, 681, 659 cm⁻¹

$n_D^{20} = 1,4931$

2.3.1. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propionsäure (66)

9,65 g (50 mMol) 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propionsäurenitril (42) wird mit 100 mMol 25 %iger wäßriger Natronlauge (16 g) so lange unter Rückfluß gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht bzw. die Mischung klar gelöst ist (ca. 12 Stdn.). Die wäßrige Lösung wird auf 0° abgekühlt und unter weiterer Kühlung mit ebenfalls auf 0° abgekühlter Schwefelsäure angesäuert. Die abgeschiedene Carbonsäure wird schnell mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der hellbraune, ölige Rückstand im Hochvakuum zur Reinigung destilliert. Hierbei trat Zersetzung unter Überdestillieren eines klaren hellen Öls und Abgebung von nicht kondensierenden Nebeln ein. Redestillationen der Fraktionen erbrachten eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit, die als 3-Cyclohexenyl-methylketon-äthylenketal identifiziert wurde.

Sdp._{0,05}: 39-41° Ausbeute: 4,6 g (55 %)

2.3.2. 3-Cyclohexenylmethylketon-äthylenketal (67)

C₁₀H₁₆O₂ (168,23): Ber.: C 71,39 %, H 9,59 %
Gef.: C 71,27 %, H 9,55 %

IR-Spektrum (Film): 3021, 2979, 2932, 2876, 2837, 1650, 1437,
1371, 1299, 1217, 1144, 1045, 946, 863,
673, 643 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): m 4,40 τ (2), s 6,16 τ (4),
m 7,57-9,06 τ
(Intensitätsmaximum: 8,07 τ) (7)
darin: s 8,83 τ (3)

$n_D^{20} = 1,4860$

2.3.3. 3-Cyclohexenylmethylketon (68)

1,68 g (10 mMol) 3-Cyclohexenylmethylketonäthylenketal (67) wurde mit 3 ml Aceton und 2 ml 2-N-Schwefelsäure versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit 10 ml Hexan ausgeschüttelt, mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Hexans wurde der Rückstand destilliert.

Sdp.: 194° (Lit. Sdp.₂₀ 79° 70°)

Ausbeute: 1,02 g (73 %)

IR-Spektrum: (Film) 3020, 2920, 2893, 1708, 1650, 1434,
1351, 1217, 1160, 1041, 716, 653 cm⁻¹

2.3.4. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3-Cyclohexenyl-
methylketon (69)

Die Lösung von 198 mg (1 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 124 mg (1 mMol) 3-Cyclohexenylmethylketon (68) in 10 ml Äthanol/Eisessig (1:1) wird nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. In die noch heiße Lösung wird so viel Wasser getropft, bis eine dauerhafte Trübung auftritt; dann wird im Kühlschrank die Kristallisation vervollständigt.

Die orangeroten Kristalle werden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp.: 144° (Lit. Schmp.: 141-142° 70°)

Ausbeute: 141 mg (46 %)

2.3.5. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylenpropanol-(1)

10,0 g rohe Säure 66 (Verseifungsprodukt von 9,65 g 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propionsäurenitril) in 50 ml abs. Äther werden tropfenweise und unter Rühren zu 1,9 g (50 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml abs. Äther gegeben. Anschließend wird noch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter Kühlung wird dann mit 5 ml Essigester versetzt und weiterhin mit 4 ml Wasser behandelt. Es wird vom festen, weißen Rückstand abfiltriert, der Rückstand wird noch einmal mit etwa 100 ml Äther unter Rückfluß erhitzt. Nach dem wiederholten Filtrieren wird der Rückstand verworfen und die ätherischen Filtrate werden vereint getrocknet. Anschließend wird Äther abgesaugt und das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert.

Sdp._{0,01}: 91-92°

Ausbeute: 9,0 g (91 %, bezogen auf (42))

IR-Spektrum (Film): 3017, 2950, 2920, 2881, 2833, 1650, 1435, 1307, 1223, 1143, 1035, 947, 936, 904, 820, 740, 675, 657 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): m 4,38 τ (2), m 6,07 τ (4), t 6,42 τ (2),
s 7,06 τ (1), m 7,75-8,50 τ (9)
(Maxima: 8,07, 8,17 und 8,28 τ)

2.4. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylamin (43)

Zu einer eisgekühlten Suspension von 38 g (1 Mol) Lithium-aluminumhydrid in 1,5 l abs. Äther werden tropfenweise 193 g (1 Mol) 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propionsäurenitril (42) in 300 ml Äther gegeben. Es wird noch eine weitere Stunde gerührt, dann wird ein eventueller Überschuß von Lithiumaluminiumhydrid mit Essigester zerstört.

Anschließend werden erst 40 ml Wasser, dann 30 ml 20 %ige Natronlauge und dann weitere 150 ml Wasser zugesetzt. Vom Rückstand wird abgesaugt, gründlich mit Äther nachgewaschen, dann wird das ätherische Filtrat über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wird der ölige, hellbraune Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Bei 0,01 Torr wurden die Fraktionen isoliert:

1.	51-98°	37 g
2.	98-100°	108 g
3.	101-105°	4 g
Rückstand		42 g

Die 2. Fraktion wurde redestilliert.

Sdp._{0,01}: 98-100°

Ausbeute: 106 g (54 % d. Th.)

IR-Spektrum (Film): 3368, 3018, 2921, 2878, 1648, 1578,
1434, 1305, 1203, 1144, 1037, 947,
924, 656 cm⁻¹

$n_D^{20} = 1,5020$

2.5. 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propyl-
 harnstoff (44)

Zu 49,25 g (0,25 Mol) 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylamin (43) und 90 g Eis werden unter Rühren schnell 50 ml 5-N-Salzsäure (0,25 Mol), die vorher auf -40° abgekühlt wurden, gegeben. Hierzu fügt man sofort eine Lösung von 35 g (0,438 Mol) Kaliumcyanat in 90 ml Wasser. Hierbei fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit in farblose, ölige Tropfen umwandelt. Nach dem Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird die abgeschiedene Substanz wieder fest. Der Feststoff wird abfiltriert, im Exsikkator getrocknet und im Heißextraktor mit Essigester ausgezogen. Aus Essigester kristallisiert die Substanz in feinen, farblosen Plättchen.

Schmp.: $95-97^{\circ}$

Ausbeute: 49,5 g (86 %)

$C_{12}H_{20}O_3N_2$ (240,30):	Ber.:	C 59,98 %, H 8,39 %, N 11,66 %
	Gef.:	C 59,92 %, H 8,49 %, N 11,78 %

IR-Spektrum (KBr): 3430, 3356, 3198, 3018, 2953, 2930,
2904, 2885, 2835, 1649, 1613, 1532,
1449, 1348, 1223, 1215, 1142, 1060,
1033, 1013, 952, 885, 777, 658 cm^{-1}

2.6. N-Nitroso-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-
propylharnstoff (45)

Zu 48,0 g (0,2 Mol) 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propylharnstoff (44) in 600 ml abs. Äther gibt man 24 g ge-glühtes Natriumacetat und unter kräftigem Rühren und Kühlen auf -15° bis -10° tropfenweise 23 g (0,25 Mol) Distickstoff-tetraoxid in 200 ml abs. Äther hinzu. Anschließend wird über Nacht gerührt, wobei sich der Bodensatz weitgehend auf-löst. Es wird vom Rückstand abfiltriert und gründlich mit Äther nachgewaschen. Das ätherische Filtrat wird mit verd. Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Äther wird dann bei Raumtemperatur am Rotavapor so weit abgezogen, bis eine Kristallisation einsetzt, dann wird bei -40° über Nacht stehengelassen und die ausgeschie-denen Kristalle abgesaugt.

Schmp.: 117°

Ausbeute: 42,4 g (82 %)

$C_{12}H_{19}O_4N_3$ (269,30): Ber.: C 53,52 %, H 7,11 %, N 15,60 %
Gef.: C 53,49 %, H 7,11 %, N 15,48 %

IR-Spektrum (KBr): 3408, 3317, 3233, 3174, 3019, 2958,
2918, 2886, 2834, 1734, 1649, 1606,
1483, 1412, 1374, 1337, 1195, 1183,
1135, 1080, 1040, 986, 950, 916, 891,
770, 692, 672, 639 cm^{-1}

2.7. 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3.-dioxyäthylen-propan (46

26,9 g (0,1 Mol) N-Nitroso-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3.-dioxyäthylen-propylharnstoff (45) gibt man zu einer auf 0° gekühlten Mischung von 250 ml 20 %iger Natronlauge und 200 ml n-Hexan, wobei sich 45 zwischen den Phasen absetzt. In einer Druckflasche läßt man im Dunkeln mittels einer Schüttelmaschine 1-2 Stunden kräftig durchmischen, wobei sich der Feststoff weitgehend löst (Rückstand 2,4 g) und die organische Phase sich intensiv gelb färbt. Nach dem Trennen der Phasen wäscht man die organische Phase mit eiskaltem Wasser und trocknet über Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxid. Die getrocknete n-Hexan-Lösung wird direkt zur Zersetzung eingesetzt.

IR-Spektrum einer lösungsmittelfreien Probe (Film):

3018, 2950, 2920, 2892, 2936, 2058, 1736, 1710, 1650,
1434, 1305, 1218, 1197, 1144, 1083, 1063, 1038, 946,
926, 672 cm⁻¹

2.8.1. Cu-katalytische Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan (46)

300 ml einer trockenen n-Hexan-Lösung von 46 (aus 26,9 g (0,1 Mol) Nitrosoharnstoff (45)) werden tropfenweise im Verlaufe von 4 Stunden zu einer siedenden Mischung von 1,5 l trockenem n-Hexan und 30 g Cu-Pulver gegeben. Anschließend wird noch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, bis im IR-Spektrum keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist. Die kalte Mischung wird filtriert und Hexan wird am Rotavapor abgezogen. Man erhält ein gelbes Öl von angenehmen Geruch.
Rohausbeute: 15,8 g (87 % bez. auf 45)

Das analytische Gaschromatogramm zeigt:

39 %	3-Cyclohexenylvinylketon-äthylenketal	(<u>75</u>)
36 %	Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)-äthylenketal	(<u>81</u>)
25 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)-äthylenketal	(<u>31</u>)

Die fraktionierte Destillation zweier vereinigter Ansätze (31,7 g) liefert bei 0,05 Torr:

1.	55-65°	-	6,5 g
2.	65-85°	-	3,1 g
3.	85-150°	-	3,4 g

Rückstand: zähes, dunkelbraunes Produkt 15,2 g

Die Ausbeute an flüchtigen Produkten beträgt 41 %.

Fraktionierte Destillation im Hochvakuum: Von 1,126 g (im Exsikkator zur Konstanz getrocknet) wurden

1. 665 mg bei 80-100° (59 %) und
2. 352 mg bei 100-140° (31 %) isoliert.

Die präparative gaschromatographische Trennung lieferte (Säulentemperatur 180°) aus 2,5 g Ketal-Gemisch

<u>75</u> als leicht gelbe, zähe Flüssigkeit:	301 mg (12 %)
<u>81</u> als farbloses Öl:	418 mg (17 %)
<u>31</u> als farbloses Öl:	416 mg (16 %)

2.8.2. Photolytische Zersetzung von 1-Diazo-3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propan (46)

50 ml einer n-Hexan-Lösung von 46 (von 300 ml einer Lösung der Zersetzung von 26,9 g 45 $\hat{=}$ 0,0165 Mol) wurden auf das Volumen der Photolyseapparatur mit trockenem n-Hexan aufgefüllt und 2 Stunden mit der Quecksilberlampe PQ81 (Original Hanau) bestrahlt.

Nach der IR-spektrometrischen Kontrolle auf Diazo-Banden wurde das Lösungsmittel abgezogen.

Das analytische Gaschromatogramm zeigte als einziges Produkt

3-Cyclohexenylvinylketon-äthylenketal (75)

Rohausbeute: 2,94 g

Im Vakuum wurde das Produkt destilliert.

Sdp._{0,05}: 57-59°

Ausbeute: 2,67 g (89 % d.Th., bezogen auf 45)

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,24):	Ber.:	C	73,30 %	H	8,95 %
	Gef.:	C	73,33 %	H	8,92 %

IR-Spektrum (Film): 3084, 3056, 3018, 2941, 2923, 2877,
2834, 1648, 1437, 1404, 1300, 1200,
1139, 1061, 1039, 1013, 933, 687, 650 cm^{-1}

NMR-Spektrum (CCl_4): m 4,07-5,05 τ (5), s 6,26 τ (4),
m 7,70-9,10 τ (Intensitätsmaximum: 8,06 τ)
(7)

$n_D^{20} = 1,4887$

2.8.2.1 3-(3-Cyclohexenyl)-3.3-dioxyäthylen-propanol-
(1)-p-tosylat (74)

5,0 g (25 mMol) Alkohol 70 werden in 20 ml abs. Pyridin unter Rühren und Kühlen auf -10° bis 0° portionsweise mit 4,8 g (25 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Anschließend wird 12 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Die Mischung wird zu 30 g konz. Salzsäure und 50 g Eis gegeben. Mit 4 x 50 ml Äther wird extrahiert. Die Ätherauszüge werden mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die trockene Lösung wird eingengt und ohne weitere Reinigung für die folgende Zersetzung eingesetzt. 74 fiel roh als zähes, farbloses Öl an.

Rohausbeute: 8,7 g (100 %)

Ein IR-Spektrum zur Reaktionskontrolle zeigt keine OH- und C=O-Schwingungen.

2.8.2.2 Alkalische Zersetzung von 3-(3-Cyclohexenyl)-
3.3-dioxyäthylen-propanol-(1)-p-tosylat (74)

8,7 g (25 mMol) Rohtosylat 74 werden in 50 ml Diäthylenglykol mit 2,8 g (50mMol) Kaliumhydroxid versetzt. Man erwärmt die Mischung auf 100° bis alles Kaliumhydroxid gelöst ist und erhöht die Temperatur dann langsam auf 200° . Nach etwa 1 Std. ist die Reaktion beendet. Die kalte Lösung wird in 200 ml Wasser gegossen, anschließend wird mit je 100 ml Äther viermal ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, dann wird vom Lösungsmittel abgezogen. Der ölige, braune Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Sdp._{0,05}: $57-60^{\circ}$ Ausbeute: 3,2 g (71 %)

Das Produkt stimmt in allen Daten mit dem in 2.8.2. isoliertem Ketal 75 überein.

2.9.1. Hydrolyse des Ketalgemisches

15,8 g rohes Ketalgemisch werden in 10 ml Aceton mit 5 ml 2-N-Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur 24 Stdn. gerührt. Anschließend wird mit Äther ausgeschüttelt, die organische Phase mit wenig Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels (Rohausbeute 10,2 g) wird der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Nach dem Ausschütteln des Destillats mit Äther und Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt eine fast farblose, ölige Flüssigkeit (4,4 g). Das Gemisch wird zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert. Es ist keine Fraktionierung möglich.

Von 57-72° bei 0,05 Torr werden 8,3 g eines farblosen Öls gewonnen.

Ausbeute: 8,3 g (61 %, bezogen auf 45)

Die gaschromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit von

28 %	3-Cyclohexenylvinylketon	(<u>76</u>)
29 %	Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)	(<u>82</u>)
43 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	(<u>32</u>)

Die präparative gaschromatographische Isolierung (Säulentemperatur 160°) lieferte aus 3,5 g Keton-Gemisch:

<u>76</u>	als leicht gelbes Öl, das leicht polymerisierte:	
	480 mg (14 %)	
<u>82</u>	als farblose zähe Flüssigkeit:	963 mg (27 %)
<u>32</u>	als weiche farblose Kristalle vom Schmp. 110-111°:	
	1,28 g (36,5 %)	

2.9.2. Hydrolyse der Ketale 75, 81 und 31

Je 100 mg der Ketale 75, 81 und 31 wurden getrennt mit 0,5 ml Aceton und 3-4 Tropfen 2-N-Schwefelsäure versetzt. Über Nacht wurde die Mischung gerührt. Anschließend wurde mit 5 ml n-Hexan extrahiert. Die n-Hexan-Lösung wurde über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem teilweisen Abziehen des Lösungsmittels direkt für den gaschromatographischen Vergleich eingesetzt. Die gaschromatographische Analyse zeigte jeweils die Ketone 76, 82 und 32.

2.9.3. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4) (32)

Das aus dem Keton-Gemisch präparativ-gaschromatographisch (Säulentemperatur 160°) isolierte Keton war gaschromatographisch rein und stellt eine farblose, weiche kristalline Substanz vom Schmp. 110-111° dar.

$C_9H_{12}O$ (136,19):	Ber.:	C	79,37 %,	H	8,88 %
	Gef.:	C	79,29 %,	H	8,72 %

Molekulargewicht: 136 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum (CCl_4): 3017, 2934, 2852, 1708 cm^{-1}

NMR-Spektrum (CCl_4): m 7,46 τ , m 7,58-8,69 τ
(Intensitätsmaxima: 7,76, 7,97, 8,51 τ)
m 8,93 τ

2.9.3.1 WOLFF-KISHNER-Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-
nonanon-(4) (32)

204 mg (1,5 mMol) Keton 32 werden in 5 ml Diäthylenglykol mit 1 ml 80 %ige Hydrazinhydrat-Lösung und 0,5 g gepulvertes Kaliumhydroxid versetzt. Die Mischung wird 2 Stdn. auf 130° erhitzt, um überschüssiges Reagenz abzudestillieren, anschließend erhöht man die Reaktionstemperatur auf 210-230° und beläßt 3 Stdn. bei dieser Temperatur. Durch die Reaktionsmischung wird Reinstickstoff geleitet und die flüchtigen Produkte werden in einer Pentan-gefüllten Vorlage aufgefangen. Nach der Reaktion spült man die Apparatur mit Pentan, vereinigt dies mit dem Inhalt der Vorlage und wäscht die organische Phase mehrfach mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die Lösung weitgehend eingeeengt.

Die gaschromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit von reinem Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (51) an.

Die Pentan-Lösung wird vollständig eingeeengt, der feste, leicht flüchtige Rückstand wird im Vakuum bei 20 Torr und 60° sublimiert.

Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe ³⁸⁾ zeigt keine Depression.

2.9.3.2 Hydrierung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4) (32)

109 mg Keton 32 (zurückgewonnen aus NMR-Probe) wurden in 80 %iger Essigsäure bei Zimmertemperatur über 30 mg Platin-oxid vollständig hydriert.

Mit n-Hexan wurde die Lösung extrahiert, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und die Lösung direkt zur gas-chromatographischen Analyse verwendet.

Wasserstoffverbrauch: 35 ml

24 % Bicyclo[3.3.1]nonanol-(2) (71)

76 % Bicyclo[3.2.2]nonanol-(6) (72)

2.9.3.3 Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4);
Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanol-(4) (73)

340 mg (2,5 mMol) Keton 32 werden in 10 ml Äther zu einer eisgekühlten, gerührten Suspension von 50 mg (1,3 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Äther getropft. Man rührt bei Zimmertemperatur 3 Stdn., versetzt mit einigen Tropfen Essigester und anschließend mit 0,5 ml Wasser. Die Ätherschicht wird abdekantiert, der Rückstand mit etwa der gleichen Menge Äther eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird vom Rückstand abgesaugt. Die vereinigten Ätherauszüge werden getrocknet mit Natriumsulfat und eingeengt. Zurück bleiben 327 mg einer festen, farblosen Substanz.

Schmp.: 171-172 ° (Hexan)

Ausbeute: 283 mg (83 %)

$C_9H_{14}O$ (138,20): Ber.: C 78,21 %, H 10,21 %
 Gef.: C 78,40 %, H 10,32 %

IR-Spektrum (CCl_4): OH-Valenz - 3620 cm^{-1} ;
 3014, 2926, 2907, 2853 cm^{-1}

(KBr): OH-Valenz breit von $3650-3060\text{ cm}^{-1}$
 (zentriert um 3465 cm^{-1});
 3007, 2925, 2850, 1455, 1052, 954,
 844, 763 cm^{-1}

NMR-Spektrum (CCl_4): doppelt t 6,12-6,65 τ (2), s 6,52 τ (1),
 m 7,33-8,90 τ (Intensitätsmaxima: 8,27,
 8,40, 8,54, 8,63 und 8,78 τ) (10),
 s 9,22 τ (3)

2.9.4. Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7) (82)

Das aus dem Keton-Gemisch präparativ-gaschromatographisch
 isolierte Keton war gaschromatographisch etwa 95 %ig
 und stellt eine farblose, schwach ölige Flüssigkeit dar.

$C_9H_{12}O$ (136,19): Ber.: C 79,37 %, H 8,88 %
 Gef.: C 79,69 %, H 8,73 %

IR-Spektrum (CCl_4): C=O-Valenz - 1744 cm^{-1}
 3056, 3017, 2949, 2925, 2875 cm^{-1}

(Film): 1737, 1432, 1404, 1280, 1165, 1135,
 1116, 1050, 873, 705, 662 cm^{-1}

NMR-Spektrum (CCl_4): m 4,02-4,66 (zentriert um 4,36 τ)
 s (breit) 6,92-7,33 τ (zentriert um
 7,18 τ)
 m 7,33-8,67 τ (Intensitätsmaxima bei
 7,92, 8,00 und 8,18 τ)

$n_D^{20} = 1,5063$

2.9.4.1 Hydrierung von Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7) (82)

300 mg Keton 82 werden in 3 ml Pentan über 50 mg Platin-oxid bei Zimmertemperatur vorsichtig hydriert. Wasserstoffverbrauch: 51 ml.

Platin wird abfiltriert und die Lösung direkt zur gaschromatographischen Analyse eingesetzt:

90 % Bicyclo[4.3.0]nonanon-(7)	(<u>83</u>)
10 % unbekannte Verbindung	

Anschließend wird Pentan abgezogen und das verbleibende farblose Öl ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion verwendet. Die Identität von 83 ergibt sich aus der nachfolgenden Reaktion.

2.9.4.2 WOLFF-KISHNER-Reduktion von Bicyclo[4.3.0]nonanon-(7) (83)

Das Produkt der Reduktion von 82 (aus 2.9.4.1) wird in 5 ml Diäthylenglykol mit 1 ml 80 %ige Hydrazinhydrat-Lösung und 0,5 g gepulvertes Kaliumhydroxid versetzt.

Weitere Behandlung und Aufarbeitung wie unter 2.9.3.1.

Die erhaltene Pentan-Lösung wird direkt zur gaschromatographischen Analyse eingesetzt.:

55,0 % cis-Bicyclo[4.3.0]nonan	(<u>84a</u>)
36,5 % trans-Bicyclo[4.3.0]nonan	(<u>84b</u>)
8,5 % unbekannte Verbindung (vermutlich aus 10 % Verunreinigung von <u>83</u>)	

2.10. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonyl-
hydrazon (17)

6,5 g des Keton-Gemisches (43 % Keton 32) aus (2.9.1.) werden in 50 ml Alkohol mit 9,3 g p-Toluolsulfonylhydrazin versetzt. Die Lösung wird mit einem Tropfen 2-N-Schwefelsäure versetzt und 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Hierbei fällt das Hydrazon-Gemisch aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der feste Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp.: 174-175°

Ausbeute: 5,23 g (86 %, bezogen auf 43 % 32)

In der gleichen Weise wurden 136 mg Keton 32 (gaschromatographisch isoliert) und 186 mg p-Toluolsulfonylhydrazin in 3 ml Alkohol behandelt.

Schmp.: 175°

Ausbeute: 280 mg (93 %)

$C_{16}H_{20}O_2N_2S$ (304,34): Ber.: C 63,14 %, H 6,62 %, N 9,21 %
Gef.: C 63,41 %, H 6,56 %, N 9,25 %

IR-Spektrum (KBr): 3224, 3021, 3007, 2920, 2850, 1626,
1592, 1450, 1430, 1393, 1325, 1286,
1178, 1161, 1089, 1039, 1020, 1010,
931, 813, 763, 746, 723, 661, 589 cm^{-1}

2.11. Zersetzung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (17)

3,04 g (10 mMol) Tosylhydrazon 17 wurden in die gerührte Mischung von 250 mg Natrium in 10 ml Äthylenglykol gegeben und unter Stickstoff langsam auf 150° erhitzt. Bei 120-150° setzte Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Anschließend wurde auf 200° erhitzt und 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Die entstandenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe sublimierten aus der Reaktionsmischung und wurden in einer mit Pentan gefüllten Vorlage aufgefangen. Nach beendeter Reaktion wurde die Apparatur mit Pentan gespült, die organische Lösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die gaschromatographische Analyse zeigte die Anwesenheit von

54,0 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3)	(<u>10</u>)
36,5 %	Tetracyclo[3.3.1.0 ^{2,8} 0 ^{4,6}]nonan	(<u>1</u>)
9,5 %	unbekannte Verbindung	

Die präparativ-gaschromatographische Isolierung lieferte 127 mg (10,6 % d.Th.) Triasteran 1 vom Schmp. 109-110° in Form weicher, farbloser Kristalle, die im Schmp. (Lit. ²⁾: 109-110°), IR-, NMR- und Massenspektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmten.

10 wurde in 11,9 %iger Ausbeute (143 mg) in Form farbloser, stark riechender Kristalle vom Schmp. 78-79° isoliert. (Schmp. Lit. ²⁾: 77-78°).

2.11.1. Thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-
nonen-(3) (10)

63 mg Olefin 10 wurden in einer Ampulle (0,6 x 4 cm) eingeschmolzen und 1 Stunde bei 200° erhitzt. Anschließend wurde im Eisbad abgekühlt, der Inhalt der Ampulle mit n-Hexan verdünnt und gaschromatographisch analysiert:

98 %	Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7)	(<u>87</u>)
2 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonen-(3)	(<u>10</u>)

Die Identifizierung von 87 erfolgte durch Hydrierung einer Probe und gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe Bicyclo[3.3.1]nonan (100).

Die präparativ-gaschromatographische Trennung lieferte 32 mg (51 %) 87 als farblose, stark riechende Flüssigkeit.

C ₉ H ₁₂ (120,19):	Ber.:	C	89,94 %	H	10,06 %
	Gef.:	C	89,83 %	H	10,14 %

IR-Spektrum (Gas, 50°): 3035, 2915, 2838, 1441, 904, 762,
718, 656 cm⁻¹

(CCl₄): 3023, 2921, 2901, 2823 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): m 3,87-4,27 τ (2), 4,27-4,70 τ (2),
m 7,15-8,50 τ (Intensitätsmaxima: 7,41,
7,65, 7,99, 8,29 und 8,32 τ) (8)

Die Umlagerungsgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem die Abnahme der Ausgangsverbindung 10 in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde.

Hierzu wurden jeweils 2-5 mg von 10 in Ampullen (0,6 x 4 cm) eingeschmolzen und in ein Heizbad eingebracht. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurde jeweils eine Probe dem Bad entnommen

und im Eisbad abgeschreckt.

Für die Temperaturen 179°, 200° und 213° wurde ein normales Ölbad auf $\pm 3^\circ$ konstant gehalten.

Für die Temperaturen 169,0°, 184,1° und 191,4° wurde ein Thermostat mit Äthylenglykolfüllung auf $\pm 0,3^\circ$ konstant gehalten.

Die Proben wurden jeweils mit Hexan verdünnt und gaschromatographisch analysiert. Die präparative Auswertung erfolgte durch die Dreiecksmethode. Der Vergleich mit der Methode, die Peaks auszuschneiden und auszuwägen, brachte eine Reproduzierbarkeit von 0,5 %.

1.11.2. Thermische Isomerisierung von 10 und 87 unter

HUANG-MINLON-Bedingungen

Jeweils 20 mg 10 und 87 wurden mit 0,5 ml einer Mischung aus 1 ml Äthylenglykol, 0,1 g Kaliumhydroxid und 0,2 ml 80 %iger Hydrazinhydrat-Lösung in einer Ampulle eingeschmolzen (0,8 x 6 cm) und 2 Stdn. bei 191° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit jeweils 1 ml Hexan ausgeschüttelt und gaschromatographisch analysiert.

- | | | |
|------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1. Probe(<u>10</u>): | 97 % Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) | (<u>87</u>) |
| | 2 % Tricyclo[3.3.1]nonen-(3) | (<u>10</u>) |
| | 1 % Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) | (<u>11</u>) |
| 2. Probe(<u>87</u>): | 99 % Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) | (<u>87</u>) |
| | 1 % Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) | (<u>11</u>) |

3.1. Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-äthylenketal-mono-
p-toluolsulfonylhydrazon (116)

9,8 g (50 mMol) Ketal 115 ³⁸⁾ werden in 50 ml Äthanol mit 9,3 g (50 mMol) p-Toluolsulfonylhydrazin unter gelindem Erwärmen versetzt. Nach der Zugabe von 10 ml Eisessig wird die Mischung im Wasserbad 10 Min. auf 80° erwärmt. In die noch heiße Lösung wird Wasser bis zur ersten bleibenden Trübung getropft und anschließend unter intensivem Rühren erkalten lassen. Hierbei scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der abgesaugt wird und mit wenig Äther gewaschen wird.

Schmp.: 154-155° (Äthanol) Ausbeute: 17,6 g (95 %)
IR-Spektrum(KBr): 3210, 2932, 2863, 1620, 1596, 1454, 1398,
1329, 1171, 1118, 1091, 1038, 918, 812,
720, 665, 581, 552 cm⁻¹

3.2. Zersetzung von Bicyclo[3.3.1]nonadion-(2,6)-äthylen
ketal-mono-p-toluolsulfonylhydrazon (116)

17,0 g (47 mMol) p-Tosylhydrazon 116 werden zu einer Lösung von 1,2 g (52 mMol) Natrium in 100 ml Äthylenglykol gegeben und unter Rühren und Rückfluß langsam auf 150° erhitzt. Anschließend, nach Beendigung der Gasentwicklung, wird noch Stunde bei 200-210° erhitzt. Die kalte Mischung wird zu 400 ml Wasser gegeben und viermal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird vom Lösungsmittel abgezogen. Der hellbraune ölige Rückstand wird ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion eingesetzt.
Ausbeute: 8,0 g (94 %)

Die gaschromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit von
76,0 % Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)-äthylenketal (80)
9,0 % Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-äthylenketal (117)
7,5 % Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonanon-(5)-äthylenketal (118)
7,5 % Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(4)-äthylenketal (31)

3.3. Saure Hydrolyse des Ketal-Gemisches

8,0 g des rohen Ketal-Gemisches wurden mit 10 ml Aceton und 5 ml 2-N-Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des organischen Lösungsmittels verbleibt ein hellgelbes, öliges stark riechendes Produkt, das einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Das Destillat wird mit Äther extrahiert, die ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein fast farbloses Öl.

Ausbeute: 4,6 g (72 %)

Die gaschromatographische Analyse zeigt:

79,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)	(<u>58</u>)
9,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)	(<u>119</u>)
7,2 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonanon-(5)	(<u>59</u>)
4,8 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonanon-(4)	(<u>32</u>)

Hieraus wurde 58 gaschromatographisch in 36,5 %iger Ausbeute aus 2,01 g Keton-Gemisch isoliert (735 mg).

58 ist eine farblose, kristalline Substanz von intensivem Geruch, die bei 80-82° schmilzt (Lit.: 82° 40°).

IR-Spektrum (KBr): 3014, 2921, 2855, 1703, 1640, 1443, 1408, 1309, 1241, 1099, 1094, 922, 742, 690 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): d 4,18 τ (2), m 7,10-8,50 τ
(Intensitätsmaxima: 7,43, 7,67, 7,78, 7,82, 8,07 und 8,19 τ) (10)

3.4. WOLFF-KISHNER-Reduktion des Keton-Gemisches

1,0 g Keton-Gemisch (aus 3.3.) wurde in 10 ml Diäthylen-glykol mit 1,0 g gepulvertes Kaliumhydroxid und 2 ml 80 %iger Hydrazinhydrat-Lösung versetzt. Weitere Behandlung wie unter 2.9.3.1.

Die nach der Aufarbeitung erhaltene Pentanlösung wird gas-chromatographisch analysiert und zeigt die Anwesenheit von:

76,5 %	Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)	(49)
11,0 %	Bicyclo[3.3.1]nonan	(100)
8,0 %	Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonan	(50)
4,5 %	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonan	(51)

Die Identifizierung gelang mittels authentischer Proben 38).

3.5. Hydrierung des Kohlenwasserstoff-Gemisches der

WOLFF-KISHNER-Reduktion

Eine Probe des unter 3.4. erhaltenen Gemisches in Pentan wird vorsichtig eingeeengt und mit 2 ml 80 %iger Essigsäure und 100 mg Platinoxid versetzt und bei Zimmertemperatur hydriert. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, mit Pentan extrahiert und die organische Phase über Natrium-carbonat getrocknet.

Die gaschromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit von:

94 %	Bicyclo[3.3.1]nonan	(100)
4 %	Bicyclo[3.2.2]nonan	(101)
Spur	cis-Bicyclo[4.3.0]nonan	(84a)

4.1. 3-Cyclohexenyl-1-methanol (127)

110 g (1 Mol) 3-Cyclohexenyl-1-aldehyd (126), (EGA-Chemie), wird in 200 ml abs. Äther unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 18 g (0,5 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1,2 l abs. Äther getropft. Anschließend wird 3 Stunden unter Rückfluß zuerst erhitzt; dann wird die kalte Mischung unter guter Eiskühlung mit 30 ml Essigester und anschließend mit 36 g Wasser versetzt. Der anorganische Rückstand wird abgesaugt, mit 100 ml Wasser aufgeschlemmt und mit einem weiteren Liter Äther 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren werden die Ätherauszüge vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abziehen des Äthers wird über eine VIGREUX-Kolonnen destilliert.

Sdp.₁₂: 86°

Ausbeute: 110 g (98 %)

IR-Spektrum (Film): OH-Valenz um 3330 cm⁻¹ zentriert;
3013, 2910, 2833, 1650, 1437, 1138,
1089, 1022, 962, 651 cm⁻¹

$n_D^{20} = 1,4852$

4.2. 3-Cyclohexenyl-1-methyltosylat (128)

110 g 3-Cyclohexenyl-1-methanol (127) werden in 500 ml abs. Pyridin unter Rühren bei -10° innerhalb einer Stunde portionsweise mit 190 g (1,0 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Anschließend wird 12 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Die Mischung wird dann zu 1,2 kg konz. Salzsäure und 1,5 kg Eis gegeben. Mit je 200 ml Äther wird viermal extrahiert, die Ätherauszüge werden mit verd. Hydrogencarbonatlsg. und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abgezogen, es verbleibt das Roh-tosylat als farbloses Öl.

Ohne weitere Reinigung wird dieses Produkt für die folgende Reaktion eingesetzt.

Ausbeute (Rohprodukt): 270 g (100 %)

Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Valenz.

4.3. 3-Cyclohexenyl-1-acetonitril (129)

Zu 98 g (2 Mol) trockenem (bei 110° über Nacht getrocknet) Natriumcyanid in 500 ml abs. Dimethylsulfoxid werden im Verlaufe einer Stunde unter Rühren und Reinstickstoffatmosphäre 270 g 3-Cyclohexenyl-1-methyltosylat (128) getropft. Die Temperatur wird bei 95° gehalten und anschließend wird noch eine weitere Stunde unter denselben Bedingungen gerührt.

Die kalte Mischung gießt man zu 1 l Wasser, mit Äther wird extrahiert (4 x 300 ml). Die org. Auszüge werden über

Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Sdp.₁₂: 90-91°

Ausbeute: 111 g (93 %)

IR-Spektrum: 3020, 2915, 2834, 2242, 1651, 1438, 1423,
1323, 1145, 1042, 922, 854, 740, 655 cm⁻¹

$n_D^{20} = 1,4751$

4.4. 3-Cyclohexenyl-1-essigsäure (60)

111 g 3-Cyclohexenyl-1-acetonitril (129) werden mit 320 g 25 %iger Natronlauge (2 Mol NaOH) 12 Std. unter Rückfluß gekocht. Die kalte Lösung wird mit 20 %iger Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Säure 60 ölig abscheidet.

Mit je 300 ml Äther wird viermal extrahiert, die Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird nach Abziehen des Äthers der ölige Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp.₁₁: 139-140° (Lit.: Sdp.₁₅ 140-142°) 65)

Ausbeute: 120 g (86 %)

IR-Spektrum : 3015, 2906, 2834, (breite Überlagerung von
3500-2250 cm⁻¹)
1702, 1649, 1436, 1408, 1289, 1222, 1182,
1140, 1039, 921, 652 cm⁻¹

$n_D^{20} = 1,4810$

4.5. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (63)

Das bei der Zersetzung von 3-Cyclohexenyl-1-methyldiazomethylketon (62) ³⁸⁾ in 52 %iger Ausbeute erhaltene Keton 63 ist eine weiche farblose Substanz vom Schmp. 92-94°.

C₉H₁₂O (136,16): Ber.: C 79,37 %, H 8,88 %
 Gef.: C 79,43 %, H 8,82 %

Molekulargewicht: 136 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum (CCl₄): 3036, 3016, 2930, 2865, 1681 cm⁻¹
 (KBr): 1675, 1448, 1392, 1352, 1330, 1230,
 1140, 1004, 900, 820, 763 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): m 7,34-8,60 τ
 (Hauptpeaks bei 7,80, 7,96 und 8,23 τ)

4.6. 4-Formyl-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (64)

Zu einer Suspension von 6 g (0,11 Mol) Natriummethylat in 100 ml abs. Äther tropft man unter Rühren und Eiskühlung ein Gemisch von 13,6 g (0,11 Mol) Keton 63 und 6,6 g (0,11 Mol) Ameisensäuremethylester. Anschließend wird 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Ein kleiner Teil des Natriumsalzes wird durch Absaugen isoliert, den Rest der Mischung gießt man in 150 ml Eiswasser, verwirft die Äther-

phase und schüttelt erneut mit 100 ml Äther aus. Anschließend wird die wäßrige Lösung mit 5 %iger Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat entfernt man den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Sdp._{0,2}: 86-87° Ausbeute: 5,0 g (30,5%)

Natrium-Salz-IR-Spektrum (KBr):

3010, 2924, 2853, 2787, 2703, 1630, 1580,
1465, 1443, 1371, 1348, 1321, 1235, 1223,
1138, 999, 970, 891, 798, 771, 580 cm⁻¹

IR-Spektrum (Film): 3010, 2922, 2855 cm⁻¹
(Überlagerung von 3600-2100 cm⁻¹)
1725, 1629, 1576, 1451, 1420, 1365,
1309, 1203, 1135, 1072, 956, 913,
896, 833, 845, 786 cm⁻¹

NMR-Spektrum (CCl₄): s 2,60 τ (1), m 7,60 τ (1), m 8,41 τ (3)
m 7,75-8,30 τ (7), m 4,43 τ ($\frac{1}{3}$)
sehr breites Signal um -3,35 τ zen-
triert

4.7. 4-Diazo-tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (18)

5,0 g (30 mMol) der α -Formylcarbonyl-Verbindung 64 und 1,0 g (10 mMol) Triäthylamin in 20 ml Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen im Eisbad tropfenweise mit 0,66 g (30 mMol) p-Toluolsulfonsäureazid versetzt. Die Reaktionstemperatur soll + 5° nicht überschreiten. Bei Raumtemperatur rührt man

anschließend 3 Stdn.. Dann schüttelt man das Reaktionsgemisch mit 1 g Kaliumhydroxid in 25 ml Wasser, wäscht mit 25 ml Wasser nach, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bei 30° ab. Der rohe Rückstand wird in Pentan aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach dem Abziehen des Pentans verbleiben 1,2 g Diazoverbindung (24 %) als tiefgelbes Öl. Dieses Produkt wird im trocken n-Hexan aufgenommen und ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Zersetzung eingesetzt.

IR-Spektrum (Film): Diazo-Bande bei 2080 cm⁻¹
Carbonyl-Bande bei 1630 cm⁻¹

4.8. Cu-katalysierte Zersetzung von 4-Diazotricyclo- [3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (18)

1,2 g Diazoketon 18 werden in 600 ml trockenem n-Hexan mit 30 g Cu-Pulver und 1 g Kupfer-(I)-chlorid versetzt. 24 Stdn. wird unter Rühren und Rückfluß erhitzt.

Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei 1.0 g braun-grünes Öl zurückbleiben.

Das analytische Gaschromatogramm dieses Produktes zeigt ein flüchtiges Produkt, das mit einer authentischen Probe Triasteranon ²⁾ verglichen wird, mit diesem aber nicht übereinstimmt. Es handelt sich hierbei um das Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3), wie der gaschromatographische Vergleich auf zwei verschiedenen Säulen zeigt.

Die dünnschichtchromatographische Analyse zeigt die Anwesenheit von mindestens sechs Substanzen im Gemisch. (Kieselgel nach Stahl mit Chloroform als Fließmittel).

VII. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) H. MUSSO "Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Verbindungen" in Festschrift zur Eröffnung der Ruhr-Universität Bochum, Verlag F. Kamp Bochum 1965, S. 317
- 2)a) U. BIETHAN Dissertation Marburg 1966
b) H. MUSSO, U. BIETHAN
Chem. Ber. 100, 119 (1967)
- 3) U. BIETHAN, U. v. GIZYCKI, H. MUSSO
Tetrahedron Lett. 1965, 1477
- 4) L. FRIEDMAN, H. SHECHTER
J. Amer. Chem. Soc. 81, 5512 (1959)
- 5) J. W. POWELL, M. C. WHITING
Tetrahedron 7, 305 (1959)
- 6) C. A. GROB, I. HOSTYNEK
Helv. chim. Acta 46, 1676 (1963)
- 7) L. WOLFF Ann. d. Chem. 394, 23 (1912)
- 8) L. HORNER, E. SPIETSCHKA
Chem. Ber. 88, 934 (1955)
- 9) I. MEINWALD, A. LEWIS, P. G. GASSMAN
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2649 (1960)
ebenda 84, 977 (1962)
- 10) I. MEINWALD, P. G. GASSMAN
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2857 (1960)
- 11) I. BREDT, W. HOLZ
J. prakt. Chem. 95, 133 (1917)
- 12) W. KIRMSE Carben Chemistry
Academic Press New York 1964

- 13) W. KIRMSE, G. WÄCHTERSCHÄUSER
Angew. Chem. 76, 591 (1964)
- 14) W. ROTH Ann. d. Chem. 671, 10 (1964)
- 15) W. v. E. DOERING, W. ROTH
Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 16) W. GRIMME, H. HOFFMANN, E. VOGEL
Angew. Chem. 77, 348 (1965)
- 17) G. STORK, I. FICINI
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4678 (1961)
- 18) W. v. E. DOERING, E. T. FOSSEL, R.L. KAYE
Tetrahedron 21, 25 (1965)
- 19) W. v. E. DOERING, M. POMERANTZ
Tetrahedron Lett. 1964, 961
- 20) W. v. E. DOERING, B. M. FERRIER, E. T. FOSSEL,
J. H. HARTENSTEIN, M. JONES Jr., G. KLUMPP,
R. M. RUBIN, M. SAUNDERS
Tetrahedron 23, 3943 (1967)
- 21) W. v. E. DOERING, L. H. KNOX (dort zitiert)
J. Amer. Chem. Soc. 78, 4947 (1956)
- 22) W. R. BAMFORD, T. S. STEVENS
J. Chem. Soc./Part 4, 4735 (1952)
- 23) L. FRIEDMAN, D.H. SHECHTER
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3159 (1961)
- 24) C. H. DE PUY, D. H. FROEMSDORF
J. Amer. Chem. Soc. 82, 634 (1960)
- 25) E. E. ROYALS, K. C. BRANNOCK
J. Amer. Chem. Soc. 75, 2050 (1953)
- 26) E. E. ROYALS, K. C. BRANNOCK
J. Amer. Chem. Soc. 76, 3041 (1954)

- 27) E. E. ROYALS, E. R. COVINGTON
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3155 (1955)
- 28) L. RUZICKA, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ, M. PFEIFFER
Helv. chim. Acta 31, 422 (1948)
- 29) I. NELLES DRP 650 359 (1935) IG Farben
(Chem. Abstr. 31, 7886 (1937))
- 30) C. C. PRICE, J. A. PAPPALARDO
J. Amer. Chem. Soc. 72, 2613 (1950)
- 31) G. P. KUGATOVA-SHEMYAKINA, V. VIDUGIRIENE
Zh. Organ. Khim. 2 (4), 682 (1966)
- 32) H. TSURUTA, K. KURABAYASHI, T. MUKAI
Tetrahedron Lett. 1967, 3775
- 33) H. TSURUTA, K. KURABAYASHI, T. MUKAI
J. Amer. Chem. Soc. 90, 7167 (1968)
- 34) M. SCHWARZ, A. BESOLD, E. R. NELSON
J. Org. Chem. 30, 2425 (1965)
- 35) G. WITTIG, K. SCHWARZENBACH
Ann. d. Chem. 650, 1 (1961)
- 36) C. H. E. BAWN, A. LEDWITH, J. WHITTLESON (zitiert)
Angew. Chem. 72, 115 (1960)
- 37) I. LASZLO
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84, 251 (1965)
- 38) H. KLUSACEK Diplomarbeit Marburg 1967
- 39) R. SIEGFRIED Dissertation Marburg 1969
- 40) H. MEERWEIN, F. KIEL, K. KLOSGEN, E. SCHOCH
J. prakt. Chem. 104, 161 (1922)
- 42) L. HORNER, W. KIRMSE, K. MUTH
Chem. Ber. 91, 430 (1958)

- 43) M. REGITZ, I. RÜTER
Chem. Ber. 101, 1263 (1968)
- 44) M. REGITZ, F. MENZ
Chem. Ber. 101, 2622 (1968)
- 45) C. R. HAUSER, C. J. EBY
J. Amer. Chem. Soc. 79, 723 (1957)
- 46) L. H. AMUNDSEN, L. S. NELSON
J. Amer. Chem. Soc. 73, 242 (1951)
- 47) R. DUSCHINSKI, L. A. DOLAN
J. Amer. Chem. Soc. 68, 2350 (1946)
- 48) G. L. CLOSS, L. E. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc. 82, 5724 (1960)
- 49) D. H. WHIFFEN, H. W. THOMPSON
J. Chem. Soc. 1946, 1005
- 50) HUANG-MINLON
J. Amer. Chem. Soc. 68, 2487 (1946)
- 51) H. MUSSO, U. BIETHAN, unveröffentl. Arbeiten
- 52) L. J. BELLAMY "Ultrarot-Spektrum und chem. Kon-
stitution" Verl. Dr. D. Steinhopff 2. Aufl. 1966
- 53) M. BUSCHHOFF Dissertation Marburg 1965
- 54) R. N. JONES, P. HUMPHRIES, K. DOBRINER
J. Amer. Chem. Soc. 72, 956 (1950)
- 55) I. A. BERSON, E. J. WALSH
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4732 (1968)
- 56) J. A. BERSON, M. JONES Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 86, 5019 (1964)
- 57) C. A. WELLINGTON
J. Phys. Chem. 66, 1671 (1962)

- 58) R. J. ELLIS, H. M. FREY
J. Chem. Soc. (A) 1966, 553
- 59) G. SCHRÖDER, J. F. M. OTH
Angew. Chem. 79, 458 (1967)
- 60) W. R. ROTH, J. KÖNIG
Ann. d. Chem. 688, 28 (1965)
- 61) W. GRIMME
Chem. Ber. 98, 756 (1965)
- 62) D. J. CRAM "Fundamentals of Carbanion-Chemistry"
Academic Press, New York - London 1956, S. 212
- 63) C. G. CARDENAS, B. A. SHOULDERS, P. D. GARDENER
J. Org. Chem. 32, 1120 (1967)
- 64) H. R. WARD, E. KARAFIATH
J. Amer. Chem. Soc. 90, 2193 (1968)
- 65) W. R. BOEHME
J. Org. Chem. 26, 2107 (1961)
- 66) C. W. WHITEHEAD, J. J. TRAVERSO, F. J. MARSHALL
J. Org. Chem. 26, 2809 (1961)
- 67) U. BIETHAN, H. KLUSACEK, H. MUSSO
Angew. Chem. 79, 152 (1967)
- 68) L. J. BELLAMY, R. F. BRANCH
J. Chem. Soc. 1954, 4491
- 69) D. S. NOYCE, H. J. WEINGARTEN
J. Amer. Chem. Soc. 79, 3093 (1957)
- 70) R. JACQUIER, M. MOUSSERON, S. BOYER
Bull. soc. chim. France 1956, 1653

Lebenslauf

Am 28. Januar 1940 wurde ich als Sohn des Kürschnermeisters Johann Klusacek und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Waclawczyk, in Berlin geboren.

Vom Herbst 1946 bis Herbst 1954 besuchte ich die 18. Grundschule in Berlin Mitte. Im Herbst 1954 wurde ich Schüler der I. Oberschule in Berlin-Mitte. Vom Juli 1955 bis Juli 1956 mußte ich den Schulbesuch wegen Krankheit unterbrechen. Vom Herbst 1956 an besuchte ich die Max-Planck-Oberschule in Berlin-Mitte, wo ich am 10. Juni 1959 die Reifeprüfung bestand.

Vom Herbst 1959 bis Herbst 1961 befand ich mich in der Ausbildung als Chemie-Laborant beim VEB Berlin-Chemie. Am 3. September 1961 siedelte ich in die Bundesrepublik Deutschland über.

Vom Oktober 1961 bis Sommer 1962 besuchte ich den Sonderkurs für SBZ-Abiturienten in Wuppertal.

Seit dem Herbst 1962 studiere ich Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Am 4./6. Mai und am 30. Juli 1964 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab.

Die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung bestand ich am 6. Mai 1966 und nach Anfertigung der Diplomarbeit "Synthesen von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan und nonen-(3)" unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso wurde mir am 1. Februar 1967 der akademische Grad Diplom-Chemiker verliehen.

Seit Februar 1967 arbeite ich an der vorliegenden Arbeit "Eine neue Triasteran-Synthese und Studien in der Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Reihe".

